Valenzchemische und stereochemische Untersuchungen in der Fluorenreihe, mit einem Anhang: Über intramolekulare Umlagerung bei Radikalen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Helmut Hoffmann

aus Berlin

Tag der Prüfung: 18. Februar 1932

Tag der Promotion: 7. Oktober 1932

1932

Dissertationsdruckerei und -Verlag Konrad Triltsch, Würzburg

511

Referenten:

Dr. Bergmann

Professor Dr. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Theoretischer Teil.

Die Chemie des Fluorens hat schon in den ersten Anfängen der wissenschaftlichen organischen Chemie vielfache Bearbeitung gefunden, denn das Fluoren ist eine Substanz, die valenzchemisch, das Ringsystem des Fluorens ein Gebilde, das stereochemisch recht interessant ist. Formal ist das Fluoren ein Analogon des Diphenylmethans, zu dem es ja in enger genetischer Beziehung steht; in seinen chemischen Eigenschaften hingegen unterscheidet es sich grundlegend von dem genannten Kohlenwasserstoff. So läßt sich das Fluoren mit Aldehyden zu Fulvenen kondensieren, und ein Wasserstoffatom der Methylengruppe läßt sich mit Leichtigkeit durch Natrium oder Kalium ersetzen, beides Reaktionen, zu denen das Diphenylmethan nicht befähigt ist. Und sicher hängt mit diesem Unterschied im valenzchemischen Verhalten die Tatsache zusammen, daß die Methylengruppe im Diphenylmethan ortho- und para-, im Fluoren metadirigierend ist.

Ganz ähnliche Gesichtspunkte ergibt der Vergleich zwischen dem Hexaphenylaethan und dem ihm formal ähnlichen und mit ihm gleichfalls genetisch verknüpften Diphenyl-dibiphenylenaethan. Jenes ist in siedendem Benzol zu 20%, dieses praktisch überhaupt nicht dissoziiert. Eine gewisse Übereinstimmung scheint jedoch im Fall der beiden von Schlenk und Mark entdeckten Radikale Pentaphenylaethyl [1]) und Triphenyl-biphenylenaethyl [2]) zu bestehen, die beide in Lösung nicht assoziieren. Gerade auf diesen Fall wird im weiteren Verlauf meiner Ausführungen noch zurückzukommen sein.

Ein besonders augenfälliger Unterschied zwischen den Derivaten des Diphenylmethans einerseits und denen des Fluorens andererseits offenbart sich in der Farbverschiedenheit analog gebauter Derivate beider Ringsysteme. Um wieder nur ein Beispiel anzuführen: Tetraphenylaethylen und Tetraphenylbutadien sind farblos; Dibiphenylenaethen hingegen ist rot, und besonders überraschend ist die hellgoldbraune Farbe des Dibiphenylenbutadiens, das auch infolge seines abnorm hohen Schmelzpunktes und seiner unverhältnismäßig geringen Löslichkeit sogar unter den Derivaten des Fluorens eine Sonderstellung einnimmt.

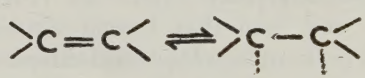
---

[1]) B. 55, 2285 (1922).
[2]) B. 55, 2299 (1922).

Kuhn und Winterstein[3]) haben diese Sonderstellung des letztgenannten Körpers auf „eine Eigenart des stereochemischen Baues" zurückgeführt. Mit einer so allgemein gehaltenen Aussage ist auf den ersten Blick nicht viel gewonnen; aber gerade die Stereochemie des Fluorens, sein räumlicher Feinbau, ist uns bis heute dunkel, sodaß möglicherweise die behandelte Diskrepanz doch irgendwie in ihm begründet ist. Die in den letzten Jahren von einigen Forschern[4]), [5]), [6]), [7]) gemachte Annahme, daß im Fluoren kein ebenes, sondern ein „geknicktes", d. h. räumliches Ringsystem vorliegt, hat nicht allgemeine Anerkennung gefunden. Kann es doch nicht einmal die klassische, ebene Formel erklären, warum Verbindungen vom Typus des 2,9-Diaminofluorens nicht in optische Antipoden zerlegbar sind, wieviel weniger eine noch unsymmetrischere räumliche Anordnung der Ringe.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir uns aus dem vorliegenden Material ein einheitliches Bild vom Charakter des Fluorens nicht machen können. Ein Fortschritt kann nur aus der Herbeischaffung neuer Tatsachen hervorgehen, und über eine Reihe solcher neuer Tatsachen und ihre Auswertung soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

Von E. Bergmann und L. Engel[8]) ist an Hand eines größeren Tatsachenmaterials die Theorie ausgesprochen werden, daß jedes Aethylen in einem valenztautomeren Gleichgewicht mit der Diradikalform steht, entsprechend dem Schema:

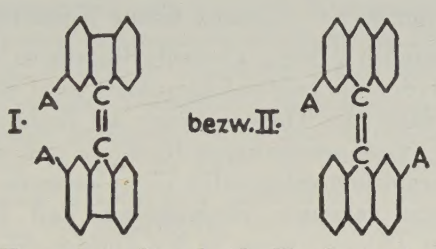


Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der rechten Seite, und so wird es verständlich, daß Substanzen wie das Dixanthylen[9]) und das Benzhydryliden-anthron[10]) beim Erhitzen eine außerordentlich starke, reversible Farbvertiefung erleiden, die durchaus an die Phänomene bei der Dissoziation der Hexaarylaethane erinnert. Nachdem von E. Bergmann und A. von Christiani[11]) beobachtet worden war, daß Fulvene vom Typus des Dibiphenylenaethens beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen eine starke Farbaufhellung erleiden, liegt die Vermutung nahe, daß die Farbe der Fulvene zurückzuführen ist darauf, daß sie ganz oder teilweise aus der Diradikalform bestehen, daß also z. B. das Dibiphe-

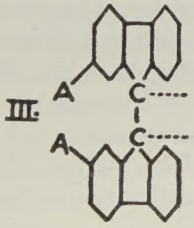
---

[3]) H. ch. a. 11, 118 (1928).
[4]) Kuhn und Jakob, B. 58, 1432 (1925).
[5]) Wieland und Krause, A. 443, 129 (1925).
[6]) Bader, Diss. München, 1926 S. 14 ff.
[7]) Schlenk und Bergmann. A. 463, 188 ff. (1928).
[8]) Ztschr. physikal. Chem. B. 8, 135 (1930).
[9]) Schönberg und Schütz, B. 61, 478 (1928).
[10]) Padova, A. ch. (8) 19, 386 (1910).
[11]) B. 63, 2566 (1930).

nylenaethen bei gewöhnlicher Temperatur sich in einem Zustand befindet, den das Dixanthylen erst bei der Temperatur des siedenden Benzoesäureesters erreicht. Wenn diese Auffassung richtig ist, so führt sie zu einer einfachen experimentell prüfbaren Konsequenz. Die Starrheit des Aethylensystems ist der Grund für die Existenzmöglichkeit von cis-trans-isomeren Verbindungen. Die Diradikalform eines Aethylens ist nicht mehr starr, sondern zu Schwingungen um die noch vorhandene Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung als Achse befähigt, Schwingungen, die die geometrisch isomeren Konfigurationen ineinander verwandeln. So wie also die thermische Aufspaltung der einen Bindung im Molekül des Isostilbens dessen Umwandlung in das Molekül des Stilbens veranlaßt, muß ein Derivat des Dibiphenylenaethens, von dem nach der klassischen Formel cis-trans-Isomere denkbar sind, in Wirklichkeit nur in einer Form existieren. Als geeignetes Objekt zur Prüfung dieser Frage erschien mir die Darstellung eines disubstituierten Dibiphenylenaethens von der allgemeinen Formel:



Nach der alten Formel mußten beide Konfigurationen existenzfähig sein, nach der oben vertretenen Anschauung war nur eine Substanz von der angegebenen Konstitution zu erwarten:



Ich versuchte zunächst das 2,2'-Dibrom-dibiphenylenaethen[12]) (I, II oder III, A. = Br.) darzustellen und ging dabei von dem 2-Bromfluoren aus, das durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Fluoren in Chloroformlösung entstehen soll[13]). Es zeigte sich aber, daß dieses Produkt zwar etwa den theoretischen Bromgehalt besaß, daß es aber in

[12]) Schmidt und Wagner, A. 387, 148 (1912) erhielten diese Verbindung über das 2-Bromphenanthrenchinon auf verhältnismäßig umständlichem Wege.

[13]) Ch. Courtot, A. ch. (10) 14, 57 (1930).

Wirklichkeit nur ein sehr schwer trennbares Gemisch von unverändertem Fluoren, 2-Bromfluoren und 2,7-Dibromfluoren war, wie ich nach einer weiter unten zu behandelnden Methode nachweisen konnte. Von Erfolg waren hingegen die Versuche begleitet, das 2,2'-Dinitro-dibiphenylenaethen darzustellen. Das nach der Vorschrift von Diels[14]) leicht erhältliche 2-Nitrofluorenon gibt zwar nach den Angaben der Literatur[15]) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid unter gleichzeitiger Substitution der Nitrogruppe das 2,9,9-Trichlorfluoren, aber unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen gelang es mir in glatter Reaktion das 2-Nitro-9,9-dichlorfluoren darzustellen. Durch Einwirkung von Kupferbronze auf diese Verbindung in siedendem Xylol konnte sie höchstens spurenweise in das entsprechende Dibiphenylenaethen übergeführt werden, eine Methode, die bei dem unsubstituierten Fluorenonchlorid[16]) schon in siedendem Benzol sehr glatt zum Ziele führt.

Eine eigenartige Beobachtung gestattete mir aber doch das gesuchte Dibiphenylenaethen aufzubauen und mit Sicherheit zu zeigen, daß eine und nur eine Substanz dieser Konstitution entsteht[17]).

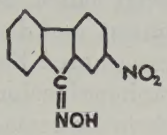
Kocht man nämlich 2-Nitro-9,9-dichlorfluoren in Xylol mit Thioessigsäure, so werden die beiden Chloratome glatt herausgenommen; offenbar wirkt dabei die Thioessigsäure als Reduktionsmittel. Den Anlaß zu dieser etwas sonderbaren Reaktion gab die schon früher in unserem Laboratorium gelegentlich eines Versuchs zur Darstellung von Thiofluorenon gemachte Beobachtung, daß Fluorenonchlorid beim Kochen mit Thioessigsäure in 9,9'-Dichlor-dibiphenylenaethan übergeht.

Wenn sich so ergeben hat, daß von Derivaten des tiefroten Dibiphenylenaethens geometrische Isomere nicht darstellbar sind, so war doch noch denkbar, daß farblose Abkömmlinge des Fluorens, in deren 9-Stellung sich eine Doppelbindung befindet, sehr wohl in isomeren Formen gefaßt werden können. Solche Substanzen sind die Oxime unsymmetrisch substituierter Fluorenone. Von F. J. Moore und E. H. Huntress[18]) war allerdings im Fall des 2-Nitrofluorenonoxims nur ein einziges Oxim gefaßt worden, dem auf Grund seiner Umlagerung zum 7-Nitrophenanthridon, im Sinne der bekannten Meisen-

[14]) B. 34, 1764, (1901).
[15]) Schmidt und Wagner, A. 387, 161 (1912); Sieglitz und Schatzkes, B. 54, 2073 (1921).
[16]) Schmidt und Wagner, B. 43, 1799 (1910).
[17]) In Übereinstimmung mit diesem Befund steht auch die Tatsache, daß Schmidt und Wagner, a. a. O., nur ein 2,2'-Dibrom-dibiphenylenaethen beschrieben haben. Allerdings erwähnen diese Forscher nichts von der Existenzmöglichkeit zweier Isomerer, so daß die Wahrscheinlichkeit besteht, daß sie nach einem zweiten Isomeren nicht direkt gesucht haben.
[18]) Am. Soc. 49, 2622 (1927).

heimerschen Anschauungen [19]), [20]), [21]) die „syn"-Form von nachstehender Formel zugeschrieben werden muß.

Die genannten Autoren haben allerdings nach Isomeren ihres Produktes nicht gesucht.



Beim Versuch, 2,5-Dinitrofluorenon [22]) zu oximieren, wurden zwar zwei Produkte erhalten, die Schmp. 268° und 286° besaßen. Das letztere, in minimalen Mengen erhalten, erwies sich jedoch als 2,7-Dinitrofluorenonoxim. Offenbar war das nach der Literaturvorschrift hergestellte Ausgangsketon nicht ganz frei von dem 2,7-Isomeren.

Es sollte auch versucht werden, 9-Arylidenderivate des 2,5-Dinitrofluorens herzustellen, weil die 9-Arylidenderivate des unsubstituierten Fluorens ganz oder fast ganz farblos sind und hier somit wie bei den unsymmetrisch substituierten Fluorenonoximen die Möglichkeit zum Auftreten von Isomeren gegeben war. Die Versuche verliefen jedoch nicht in dem gewünschtem Sinne, weil durch das zur Kondensation notwendige alkoholische Ätzkali das 2,5-Dinitrofluoren selbst in ein offenbar hochmolekulares braunschwarzes Produkt verwandelt wird, wie es auch im Falle des 2,7-Dinitrofluorenons von Kuhn und Bader [23]) beobachtet worden ist. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß auch die Einwirkung von Lithiumaethyl auf 2-Nitrofluoren nicht zu einem Lithiumsubstitutionsprodukt, sondern zu undefinierbaren Substanzen führte, die zu einer näheren Bearbeitung nicht einluden.

Das Dibiphenylenaethen ist nicht der einzige Körper, der sich von den analogen Derivaten des Diphenylmethans in seiner Farbe unterscheidet. Tetraphenylallen ist eine farblose Substanz, Dibiphenylenallen hingegen ist je nach der Kristallgröße gelbrot bis scharlachrot. Die zuletzt genannte Verbindung ist bereits von Staudinger [24]) einmal erhalten worden, nämlich durch thermische Spaltung des Diphenylen-essigsäureanhydrids in Gegenwart von Chinolin. Diese Methode ist aber besonders wegen der außerordentlich schweren Zugänglichkeit des Anhydrids kaum verwendbar, sodaß vielleicht eine andere Darstellungsmethode des Dibiphenylenallens allgemeineres

---

[19]) Meisenheimer, B. 54, 3206 (1921).
[20]) Meisenheimer und Meis, B. 57, 289 (1924).
[21]) Meisenheimer, Zimmermann und Kummer, A. 446, 205 (1926).
[22]) 2,5-Dinitrofluoren entsteht neben 2,7-Dinitrofluoren beim Nitrieren von Fluoren mit rauchender Salpetersäure. Ch. Courtot, A. ch. (10) 14, 83 (1930).
[23]) Bader, Diss. München 1926, S. 33.
[24]) B. 39, 3067 (1906).

Interesse besitzt. Läßt man auf Fluorennatrium Phosgen einwirken, so erhält man nicht das erwartete Dibiphenylenaceton, sondern nach der im experimentellen Teil beschriebenen Methode direkt das erwähnte Allen. Tetraphenylaceton läßt sich, wie Vorländer[25]) und auch Staudinger[26]) gezeigt haben, durch Wasserabspaltung nicht in Tetraphenylallen überführen, und doch entsteht bei der trockenen Destillation des diphenyl-essigsauren Bariums anstelle des normalerweise zu erwartenden Tetraphenylacetons das Allen. Von O. Blum-Bergmann[27]) ist wahrscheinlich gemacht worden, daß die Reaktion über die Stufe eines Enolats des Tetraphenylacetons führt, und das Gleiche ist für die in Rede stehende Bildung des Dibiphenylenallens anstelle des Acetons anzunehmen. Daß bei Gegenwart von alkaliorganischen Verbindungen das genannte Keton in sein Enolat übergeführt wird, entspricht durchaus der Erwartung.

Ein weiteres Beispiel für die besondere farberzeugende Wirkung zweier Fluorenreste ist in der Tatsache gegeben, daß das Ketazin des Benzophenons in Lösung schwach gelb, in festem Zustand farblos ist, während das des Fluorenons in Lösung braun, als fester Körper tief blauviolett ist. Bereits der Ersatz eines Diphenylmethankomplexes im Benzophenonketazin durch das Fluorensystem bewirkt eine lebhafte Farbvertiefung. Das aus Benzophenonhydrazon und Fluorenon von mir erhaltene gemischte Azin des Benzophenons und Fluorenons bildet Kristalle von der Farbe des Kaliumbichromats.

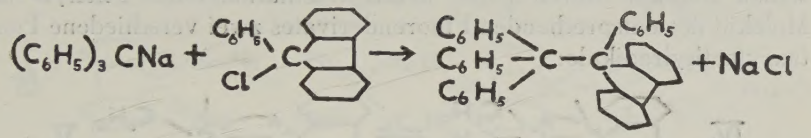
Es ist übrigens von Interesse, weil es wiederum den eigenartigen Charakter des Fluorens beleuchtet, daß sich Fluorenonhydrazon mit Benzophenon nur in außerordentlich geringem Ausmaß zu dem gemischten Azin umsetzt; im wesentlichen entsteht durch eine Disproportionierungsreaktion Fluorenonketazin und Benzophenonketazin.

Wie schon einleitend bemerkt, nimmt das Dibiphenylenbutadien sogar unter den Derivaten des Fluorens eine Sonderstellung ein, weil es weder in seinem Schmelzpunkt, noch in seiner Farbe, noch in seiner Löslichkeit in die Reihe seiner durch den Gehalt von Vinylengruppen unterschiedenen Homologen hineinpaßt. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, daß sich diese Ausnahmestellung bei den substituierten Dibiphenylenbutadienen nicht wiederfindet. Dibiphenylenbutadien sollte nach den bekannten Untersuchungen von Kuhn und Winterstein[3]) dunkelrot sein und bei ca. 260° schmelzen. Das 2,2',7,7'-Tetrabrom-dibiphenylenbutadien[28]) ist rot und auch der hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit sind in diesem Falle nicht verwunderlich, weil das rote 2,2',7,7'-Tetrabrom-dibiphenylenaethen gleichfalls bei 364° schmilzt[29]) und recht schwer löslich ist.

[25]) Vorländer und Siebert, B. 39, 1024 (1906).
[26]) H. ch. a. 5, 659 (1922).
[27]) A. 484, 34 (1930).
[28]) Sieglitz, B. 53, 2249, (1920).
[29]) Schmidt und Wagner, A. 387, 157 (1912).

Das Tetrabrom-dibiphenylenbutadien entsteht in sehr glatter Reaktion, wenn man durch eine alkoholische Suspension von 2,7-Dibromfluoren in Gegenwart von Natriumaethylat Luft hindurchleitet. Es scheidet sich dabei als leuchtend roter Niederschlag vermischt mit 2,7-Dibromfluorenon aus, von dem es aber leicht zu trennen ist. Diese Umwandlung ermöglichte mir auch den Nachweis, daß das sogenannte 2-Bromfluoren ein Gemisch von Fluoren, 2-Bromfluoren und 2,7-Dibromfluoren ist. Die erwähnte Behandlung führte das Produkt in ein Gemenge von Fluorenon, 2,2'-Dibrom- und 2,2',7,7'-Tetrabrom-dibiphenylenbutadien und den entsprechenden substituierten Fluorenonen über; unter den gleichen Bedingungen wird das Fluoren selbst ausschließlich in Fluorenon verwandelt.

Als valenzchemisch interessant ist die Tatsache bezeichnet worden, daß Phenylfluorenyl außerordentlich stark zur Dimerisation neigt. Diese Tatsache gibt eine Erklärung für die Beobachtung, daß Triphenylmethylnatrium mit 9-Phenyl-9-chlorfluoren unter Bildung des außerordentlich schwer löslichen Phenyl-triphenylmethylfluorens reagiert.



Dieser neue Kohlenwasserstoff verdient insofern ein gewisses Interesse, als er das erste unsymmetrische Hexaarylaethan ist.

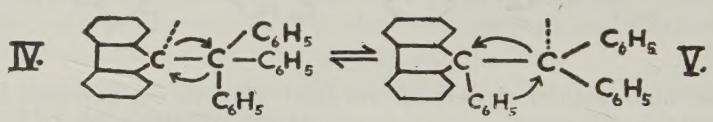
Angesichts dieser Tatsache ist es sehr verwunderlich, daß das Biphenylen-triphenylaethyl in Lösung praktisch vollständig als freies Radikal vorliegt. Dazu kommt noch eine zweite offenbare Anomalie, die auch für das Pentaphenylaethyl gilt: im allgemeinen ist es so, daß zu einem weitgehend dissoziierten Carbyl ein stark basisches, zu einem weitgehend assoziierten ein schwach basisches Carbinol gehört. Der Abnahme der Dissoziationsneigung in der Reihe:

Hexabiphenylylaethan, Hexaphenylaethan, Diphenyl-dibiphenylenaethan entspricht z. B. die Abnahme der Basizität in der Reihe:

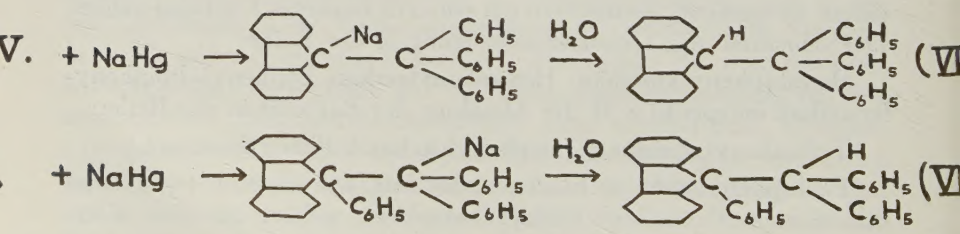
Tribiphenylylcarbinol, Triphenylcarbinol, Phenylfluorenol.

Pentaphenylaethanol hingegen, das dem, wie erwähnt, weitgehend dissoziierten Pentaphenylaethyl entspricht, gehört zu den allerschwächsten bekannten Carbinolen. Eine Möglichkeit, hier einen Ausweg zu finden, schien durch folgende Überlegung gegeben: Man konnte annehmen, daß im Pentaphenylaethyl das eine, die Unsymmetrie bedingende Phenyl nicht nur die vierte Valenz an dem e i n e n Kohlenstoffatom absättigt, sondern gleichzeitig auch an dem z w e i t e n, so daß diesem keine Möglichkeit zur Assoziation, zur Stabilisierung unter Zuhilfenahme eines zweiten Moleküls gegeben ist. Diese

Auffassung, die also grob gesprochen darauf hinausläuft, daß ein einwertiger Substituent gleichzeitig an zwei Atome gebunden sein kann, widerspricht den bewährten Valenzvorstellungen der organischen Chemie, würde sich aber den Anschauungen anpassen, die in der letzten Zeit von einer Reihe von Forschern, insbesondere R a m a r t - L u c a s [30]) einerseits, R. K u h n [31]) andererseits vertreten worden sind. Sie gibt zwar auf den ersten Blick ein recht anschauliches Bild und scheint die genannten Schwierigkeiten befriedigend zu erklären, sie entbehrt aber eines physikalischen Sinnes. Nach bekannten Prinzipien kann eine homöopolare Bindung nur durch das Zusammenwirken von zwei Elektronen zustande kommen; eine Beanspruchung dieser zwei Elektronen für zwei verschiedene Bindungen ist physikalisch nicht denkbar. Eine Möglichkeit, die Frage auf c h e m i s c h e m Wege zu prüfen, wäre gegeben, wenn man anstelle des Pentaphenylaethyls ein unsymmetrisches Analogon, z. B. das Biphenylen-triphenylaethyl wählte. Während nämlich im Pentaphenylaethyl die Oszillation des fünften Phenyls immer nur zu ein und demselben Radikal führen kann, liefert Oszillation eines Phenyls im Molekül des entsprechenden Fluorenderivates zwei verschiedene Pentaarylaethylradikale:

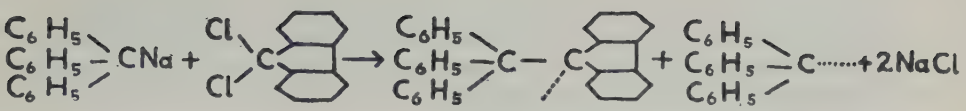


Wenn man auf die Lösung eines solchen Präparates Natriumamalgam einwirken läßt, sollte man zwei verschiedene Natriumderivate und aus ihnen durch Hydrolyse zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe erhalten, und zwar 9-Triphenylmethyl-fluoren (VI) und 9-Phenyl-9-benzhydrylfluoren (VII).



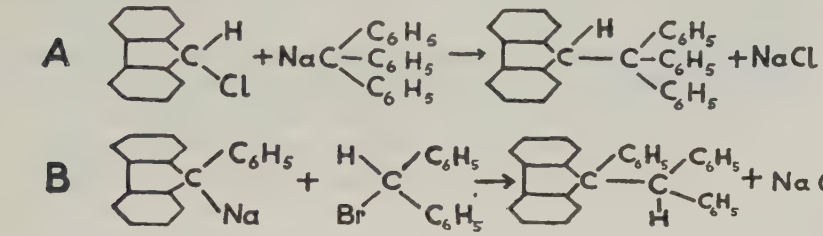
In Wirklichkeit entsteht auf dem angedeuteten Wege nur das zuerst genannte Pentaarylaethan (VI); es ist diejenige Verbindung, deren Struktur der Synthese des Biphenylen-triphenylaethyls aus Triphenylmethyl-natrium und Fluorenonchlorid entspricht:

[30]) C. r. 185, 561 (1927); C. r. 186, 39 (1928).
[31]) Kuhn, Winterstein und Balser, B. 63, 3176 (1930).

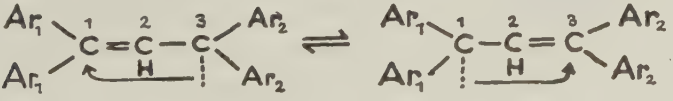


Es findet also bei den in Frage stehenden Versuchen keine Oszillation des Phenyls und der freien Valenz statt [32]).

Das als Endprodukt der Versuchsreihe erhaltene Pentaarylaethan wurde auf dem Wege der Vergleichssynthese identifiziert; es wurde nämlich auch aus 9-Chlorfluoren und Triphenylmethylnatrium gewonnen (A). Zur größeren Sicherheit habe ich auch das isomere 9-Benzhydryl-9-phenylfluoren durch Umsetzung von 9-Phenylfluorennatrium mit Diphenylbrommethan hergestellt (B). Es ist gleichfalls ein wohlkristallisierter Kohlenwasserstoff, der mit seinem Isomeren nicht verwechselt werden kann.



Die obenerwähnte Diskrepanz zwischen der geringen Basizität der Pentaarylaethanole und der großen Dissoziationsfähigkeit der Pentaarylaethyle, für die nach dem Gesagten eine bindende Erklärung noch aussteht, findet sich noch in einem zweiten Falle wieder, nämlich bei den Tetraarylallylradikalen, die gleichfalls nach den Untersuchungen von Ziegler [33]) keine oder nur sehr geringe Assoziationstendenz zeigen, während die zugehörigen Carbinole relativ schwache Basizität besitzen. Auch hier war die Möglichkeit einer analogen Erklärung wie im Fall der Pentaarylaethyle gegeben, nämlich in der Annahme, daß die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 und die freie Valenz am Kohlenstoffatom 3 miteinander den Platz tauschen:



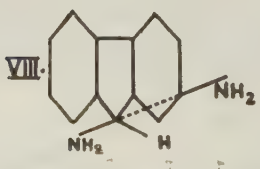
[32]) Nach Abschluß dieser Arbeit wurde in einer Abhandlung von Löwenbein, A. 487, 97 ff. (1932), diese Hypothese nicht nur für das Pentaphenylaethyl und seine Analoga, sondern ganz allgemein für alle sogenannten „polyzentrischen" Radikale, wie Tetraarylallyle, Triarylindenyle usw. ausgesprochen, was hiermit zumindest für den Fall der Pentaarylaethyle widerlegt sein dürfte.

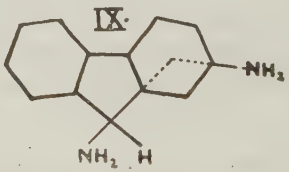
[33]) A. 434, 34 (1923).

Über die sehr mühevollen, aber leider zu keinem endgültigen Ergebnis gelangten Versuche, auch hier eine Entscheidung in dem einen oder anderen Sinne herbeizuführen, ist im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit berichtet.

Zunächst sollen noch einige Tatsachen besprochen werden, die einen Einblick in die Stereochemie des Fluorens gewähren können. Die, wie schon erwähnt, in den letzten Jahren wiederholt ausgesprochene Hypothese, das Fluoren sei nicht eben gebaut, könnte zur Folge haben, daß unsymmetrisch substituierte Derivate des Fluorens oder Fluorenons in optische Antipoden zerlegbar sind [34]). Ich habe in diesem Sinne Fluorenon-4- und Fluorenon-1-carbonsäure untersucht. Beide Substanzen lieferten gut kristallisierte Brucinsalze. Diese waren jedoch vollständig einheitlich; eine Spaltung in optische Antipoden gelang nicht. Als abnorm muß aber die Tatsache bezeichnet werden, daß Verbindungen, die nach der alten, klassischen, ebenen Formel des Fluorens in optische Antipoden zerlegbar sein müßten, es in Wirklichkeit nicht sind. Besonders eingehend ist hier der Fall des 2,9-Diaminofluorens untersucht worden und zwar von Kuhn und Bader [23]) einerseits und von Bennett und Noyes [34]) andererseits. Die Unmöglichkeit, diese Verbindung in optische Antipoden zu zerlegen, hat die erstgenannten Autoren zu der Annahme veranlaßt, daß der Wasserstoff und die Aminogruppe am Kohlenstoffatom 9 nicht die der tetraedrischen Anordnung entsprechende Lage oberhalb bezw. unterhalb der drei Ringe einnehmen, sondern daß infolge der Wechselwirkung der beiden Aminogruppen die Substituenten am Kohlenstoffatom 9 gleichfalls in die Ebene der drei Ringe verschoben sind. Das Molekül liegt dann vollständig in dieser Ebene; eine Spaltung ist in der Tat nicht möglich.

Eine gewisse Entscheidung bezüglich dieser Auffassung war durch Dipolmessungen möglich. Wenn die Kuhnsche Formulierung (VIII)





richtig wäre, in der, wie man aus dem angefügten Modell (VIII) entnehmen muß, auch die aromatisch gebundene Aminogruppe eine Verdrängung aus ihrer ursprünglichen Valenzrichtung erleidet, derart,

[34]) Analoge Versuche wurden vorgenommen von Mills, Palmer und Tomkinson, Soc. 125, 2366 (1924), Bennett und Noyes, Am. Soc. 52, 3438 (1930), und Bader, a. a. O. Mills und Mitarbeiter stellten auch das Brucinsalz der Fluorenon-4-carbonsäure dar, versäumten es aber, experimentelle Angaben über diese Verbindung zu machen.

daß die Valenzen der beiden Aminogruppen genau entgegengesetzt gerichtet sind, müßten sich die Teilmomente der Aminogruppen gegenseitig aufheben und das 2,9-Diaminofluoren das Moment des Fluorens, also $0—0{,}3 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. haben. Ich habe dagegen den Wert $1{,}96 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. gefunden, wodurch die Kuhnsche Formulierung von vornherein ausscheidet. Man könnte aber noch annehmen, daß die aromatische Aminogruppe ihre ursprüngliche Lage beibehält — eine Verzerrung eines aromatisch gebundenen Restes ist ja besonders unwahrscheinlich — dann müßte man die beiden Vektoren einfach unter dem Winkel von 120°, dem Winkel von meta-Substituenten im Benzol, zusammensetzen (IX). Die Aminogruppe in 2-Stellung hat natürlich das Moment der Aminogruppe im Anilin, d. h. $1{,}36 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. [35]). Wie groß die Momente der Substituenten in 9-Stellung relativ zu den Momenten derselben Substituenten an aromatischen Kohlenstoffatomen sind, kann nicht durch Rechnung festgestellt werden. Die Messung des Dipolmoments von 9-Chlorfluoren ergab den Wert $1{,}76 \cdot 10^{-18}$ E. S. E., der dem aromatischen Chlormoment (1,56) sehr ähnlich ist. Diese zweifellos überraschende Feststellung wird gestützt durch die folgende Überlegung: im 9,9-Dichlorfluoren sind sicher die vier Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom unter dem Tetraederwinkel zusammengesetzt, was nach noch unveröffentlichten Arbeiten aus unserem Laboratorium durch die recht genau gleiche Raumbeanspruchung von Phenylresten und Chloratomen bedingt ist. Aus dem zu $1{,}85 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. bestimmten Moment μ des 9,9-Dichlorfluorens kann man nun die Größe der Chlormomente ξ ausrechnen, deren Zusammensetzung unter dem Tetraederwinkel ω das Moment des gesamten Moleküls ergibt. Es ist, wie die Anwendung des Cosinussatzes auf nebenstehendes Parallelogramm lehrt:

$$\mu^2 = 2\,\xi^2\,[1 - \cos\,(180^0 - \omega)]$$

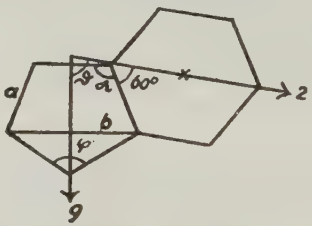
Daraus folgt für das Chlormoment $1{,}59 \cdot 10^{-18}$ E. S. E., also in befriedigender Übereinstimmung mit dem tatsächlich gefundenen Moment des Chlorfluorens [36]).

[35]) K. Höjendahl, Physikal. Z. 30, 391 (1929).

[36]) Anm. Außerordentlich überraschend ist es, daß Benzophenonchlorid, in dem natürlich die Substituenten gleichfalls unter dem Tetraederwinkel zusammengesetzt sind, das so viel größere Moment $2{,}39 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. besitzt (vgl. H. A. Wolff, Diss. Berlin 1931). Es errechnet sich daraus ein Moment des Chlors von $2{,}07 \cdot 10^{-18}$ E. S. E.; nach Überlegungen, die in der zitierten Dissertation zu finden sind, kann man diesen hohen Wert zurückführen auf die bekannte geringe Festigkeit der Kohlenstoff-Chlor-Bindung im

Wir folgern also, daß die Aminogruppe in der 2-Stellung und in der 9-Stellung das gleiche Moment von $1{,}56 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. besitzt. Nach der Formel IX ergibt sich, daß das Moment des 2,9-Diaminofluorens gleich dem einer Aminogruppe, d. h. $1{,}56 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. ist. In besserer Übereinstimmung steht aber der von mir, wie erwähnt, zu $1{,}96 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. gefundene Wert mit der Annahme, daß das 2,9-Diaminofluoren nach der klassischen Formel gebaut ist, d. h. daß sich die Substituenten in 9-Stellung zu beiden Seiten der Ebene der drei Ringe befinden. Wenn man nämlich die plausible Annahme macht, daß der Valenzwinkel, unter dem die beiden Phenylreste und die Aminogruppe zusammengesetzt sind, derselbe ist, wie der der drei Phenyle im Triphenylmethan oder der drei Chloratome im Chloroform, nämlich 116°, so zeigt die Rechnung, daß das Moment $2{,}2 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. sein muß, was mit dem gefundenen Wert in befriedigender Übereinstimmung steht.

Wir betrachten den 5-Ring des Fluorens und machen die genügend genaue Annahme, daß alle fünf Seiten gleich lang sind (= a), d. h. daß die Unterschiede zwischen dem aliphatischen und dem aromatischen C-C Abstand praktisch vernachlässigt werden dürfen.



In der obenstehenden Figur ist $\varphi = 116°$. b läßt sich ausdrücken erstens als Dreieckseite:

$$b = a \cdot \sin \frac{\varphi}{2}$$

zweitens als halbe Seite eines Trapezes:

$$b = \frac{a}{2} + a \cdot \sin (\alpha - 90°)$$

daraus:

$$\frac{b}{a} = \sin \frac{\varphi}{2} = \tfrac{1}{2} - \cos \alpha$$

Benzophenonchlorid. Jedenfalls tritt hier wieder deutlich der Unterschied zwischen analogen Derivaten des Diphenylmethans und des Fluorens zutage, ein Unterschied, der sich, wie E. Bergmann und J. Hervey, B. 62, 894 (1929) gezeigt haben, beim Diphenylchlormethan und Chlorfluoren darin äußert, daß jenes von methylalkoholischem Kali in den entsprechenden Methylaether, dieses durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in Dibiphenylenaethen übergeführt wird.

Nun ist α mit dem Winkel ϑ, der gebildet wird durch die Valenz in 2-Stellung und die Projektion der Valenz in 9-Stellung auf die Ebene der Ringe, wie eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, durch die Beziehung:

$$\vartheta = \alpha - 30^0$$

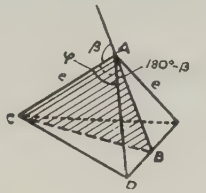
verknüpft. Es ergibt sich:

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \tfrac{1}{2} - \cos (\vartheta + 30^0)$$

daraus folgt:

$$\vartheta = 80^0\ 20'$$

Wir betrachten nun die dreiseitige Pyramide, die das Kohlenstoffatom im Chloroform mit den drei Chloratomen bildet und denken uns in dieser Pyramide den Mittelpunkt B einer Seite mit der Spitze A und mit der gegenüberliegenden Basisecke C verbunden.



In dem schraffiert gezeichneten Dreieck kann man den Winkel β in Beziehung bringen zu dem oben definierten Winkel φ. Bezeichnen wir die Pyramidenkante mit e, was also den C-Cl Abstand im Chloroform bedeutet — dieser Abstand tritt in der Schlußformel nicht auf, sodaß diese für beliebige trisubstituierte Methane anwendbar ist — so ist die Gerade AB:

$$AB = e \cdot \cos \frac{\varphi}{2}$$

und für die dritte Seite BC in dem Dreieck ABC ergibt sich, da:

$$DB = \tfrac{1}{2}\ CD$$

und

$$\overline{CB}^2 = \overline{CD}^2 - \overline{DB}^2 = \tfrac{3}{4}\ \overline{CD}^2$$

und wegen:

$$\overline{CD}^2 = e^2 + e^2 - 2e^2 \cdot \cos \varphi$$
$$= 2e^2\ (1 - \cos \varphi)$$
$$\overline{CB}^2 = \tfrac{3}{4} \cdot 2e^2\ (1 - \cos \varphi)$$
$$= \tfrac{3}{2}\ e^2\ (1 - \cos^2 \tfrac{\varphi}{2} + \sin^2 \tfrac{\varphi}{2})$$
$$= 3e^2 \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$
$$CB = e \cdot \sqrt{3} \cdot \sin \frac{\varphi}{2}$$

Anwendung des Cosinussatzes liefert:

$$3e^2 \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2} = e^2 + e^2 \cdot \cos^2 \frac{\varphi}{2} + 2e^2 \cdot \cos \frac{\varphi}{2} \cdot \cos \beta$$

da:

$$\sin^2 \frac{\varphi}{2} = 1 - \cos^2 \frac{\varphi}{2}$$

folgt:

$$1 - 2 \cdot \cos^2 \frac{\varphi}{2} = \cos \frac{\varphi}{2} \cdot \cos \beta$$

und wegen:

$$1 - 2 \cdot \cos^2 \frac{\varphi}{2} = - \cos \varphi$$

$$\cos \beta = \frac{- \cos \varphi}{\cos \frac{\varphi}{2}}$$

$$\beta = 34^0\ 20'$$

Wir betrachten nun die beiden Punkte, denen unter Verwendung des Einheitsvektors die Polarkoordinaten mit dem Ursprungspunkt A zukommen:

$$1\ ;\ \beta\ ;\ 0$$
$$1\ ;\ \vartheta\ ;\ \frac{\pi}{2}$$

Ihre rechtwinkligen Koordinaten sind:

$$\sin \beta\ ;\ 0\ ;\ \ ;\ \cos \beta$$
$$0\ ;\ \sin \vartheta\ ;\ \cos \vartheta$$

Es ist nun der Cosinus des Winkels ϱ, unter dem die beiden Vektoren der Aminogruppen in unserem Modell zusammengesetzt werden müssen, (die Vektoren bilden zwar an sich windschiefe Graden im Raume, doch ist es gestattet, sie so zu verschieben, daß sie sich schneiden und damit einen definierten Winkel bilden), gegeben durch:

$$\cos \varrho = \cos \beta \cdot \cos \vartheta$$
$$\varrho = 82^0$$

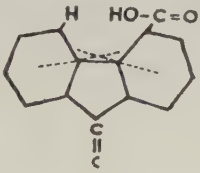
Setzen wir unter diesem Winkel die beiden Momente der Aminogruppen zusammen, so folgt aus dem Moment $\xi = 1{,}56 \cdot 10^{-18}$ E. S. E. nach der Gleichung:

$$\mu^2 = 2\xi^2 [1 - \cos (180^0 - \varrho)]$$
$$\mu = 2{,}2 \cdot 10^{-18} \text{ E. S. E.}$$

Ich habe schließlich noch eine in der Literatur [37]) gelegentlich schon erörterte Frage durch Dipolmessungen entschieden, die Frage nämlich, ob und welche Deformationen das Biphenyl erleidet, wenn man zwei ortho-Stellungen durch eine Methylengruppe miteinander verknüpft. Es gibt zwei extreme Möglichkeiten: entweder sind die Valenzen aller vier an der Ringbildung beteiligten aromatischen Kohlenstoffatome gleich weit aus der durch das Benzolmodell gegebenen Lage abgelenkt, dann ist, wie sich zeigen läßt, der Winkel, unter dem

[37]) Wieland und Krause, A. 443, 135 (1926).

im 2-Nitrofluorenon das Moment der Nitrogruppe und das des Carbonyls zusammengesetzt sein müssen, 79°. Oder aber, es findet keine Ablenkung der Biphenylbindungen statt, sondern nur eine solche der beiden Valenzen, die durch das neu eintretende Kohlenstoffatom miteinander verknüpft werden. Diesfalls wäre der Winkel, unter dem die erwähnten beiden Teilmomente zusammengesetzt werden müssen, 90°. Nun ergibt sich aus den von mir zu 3,29 bezw. 5,44 · 10^{-18} E.S.E. bestimmten Momenten des Fluorenons bezw. 2-Nitrofluorenons im Verein mit der Tatsache, daß die Nitrogruppe in aromatischer Bindung das Moment 3.98 · 10^{-18} E. S. E. besitzt, der fragliche Winkel zu 85,5°. D. h. also, es findet auch bei dem Einbau des Kohlenstoffatoms zwischen zwei ortho-Stellungen im Biphenyl eine Zusammendrückung des Moleküls statt, sodaß die freibleibenden ortho-Stellungen auseinanderrücken. Mit dieser Schlußfolgerung steht die von Mills[34]) getroffene Feststellung in bestem Einklang, daß es nicht möglich ist, in der Fluorenon-4-carbonsäure durch neuerliche Wasserabspaltung einen zweiten 5-Ring zu schließen.



Es soll nun schließlich über die Versuche berichtet werden, die ich in der Reihe der Tetraarylallyle ausgeführt habe. Hier hätte die mögliche Annahme, daß im Tetraphenylallyl die freie Valenz zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 3 hin und her wandert, und daß dadurch der besondere Charakter der genannten Radikale bedingt ist, so geprüft werden können, daß man die beiden Radikale

$$\begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_1 \end{matrix}\!\!>\!C-CH=C\!<\!\!\begin{matrix} Ar_2 \\ Ar_2 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Ar_2 \\ Ar_2 \end{matrix}\!\!>\!C-CH=C\!<\!\!\begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_1 \end{matrix}$$

in bekannter Weise herstellt und ihre Identität oder Nichtidentität beweist. Der bekannte Mangel an Kristallisationsfähigkeit[38]) von unsymmetrischen Allenen und ihren Derivaten hat trotz vieler Versuche die Erreichung dieses Zieles verhindert. Ich habe zuerst als $\begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_1 \end{matrix}\!\!>\!C$ —den Rest des Diphenylmethans, als $\begin{matrix} Ar_2 \\ Ar_2 \end{matrix}\!\!>\!C$ —den des Fluorens gewählt. Die Umsetzung von Dibenzofulvencarbonsäureester[39]) mit Phenylmagnesiumbromid, die zum 1,1-Diphenyl-3-biphenylenallylalkohol - (1) hätte führen sollen, ergab leider kein definiertes Produkt. Hingegen konnte durch Einwirkung von Diphenylvinylmagne-

[38]) Ziegler und Sauermilch, B. 63, 1851—1864 (1930).
[39]) Sieglitz, B. 54, 2134 (1921).

siumbromid auf Fluorenon der 1-Biphenylen-3,3-diphenylallylalkohol-(1) einigermaßen glatt erhalten werden. Wasserabspaltung führte zum bisher unbekannten 1-Biphenylen-3,3-diphenylallen. Dieses entstand auch bei dem Versuch, den Allylalkohol mit Chromchlorür in das entsprechende Radikal überzuführen [40], [41]). Auch ein Methylaether des Carbinols konnte nicht dargestellt werden, von dem aus die entsprechende Natriumverbindung leicht zugänglich gewesen wäre. Es entspricht das der Tatsache, daß Fluorenol und Phenylfluorenol ganz erheblich schwerer zu veraethern sind als etwa Benzhydrol oder Triphenylcarbinol. Es wurde in diesem Zusammenhang auch versucht, das Biphenylenvinylbromid von Wieland und Krause [42]) in seine Magnesiumverbindung überzuführen, deren Umsetzung mit Benzophenon zu dem gewünschten isomeren Carbinol geführt hätte. Die Einwirkung von Magnesium auf das genannte Halogenid führte jedoch ausschließlich zum Dibiphenylenbutadien, eine Umsetzung, die auch im Falle des Diphenylvinylbromids als Nebenreaktion stets auftritt [43]).

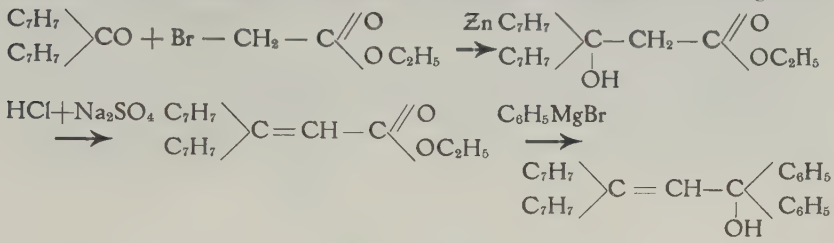
In einem zweiten Beispiel wählte ich als $\begin{matrix}Ar_1\\Ar_1\end{matrix}\!\!>\!C-$ wieder den Rest des Diphenylmethans, als $\begin{matrix}Ar_2\\Ar_2\end{matrix}\!\!>\!C-$ jedoch den des Di-p-tolylmethans. Aus Di-p-tolylketon und Diphenylvinylmagnesiumbromid erhielt ich, wenn auch in schlechter Ausbeute, den 1,1-Di-p-tolyl-3,3-diphenyl-allylalalkohol - (1):

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C=CH\,Mg\,Br + O=C\!<\!\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C=CH-C\!<\!\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

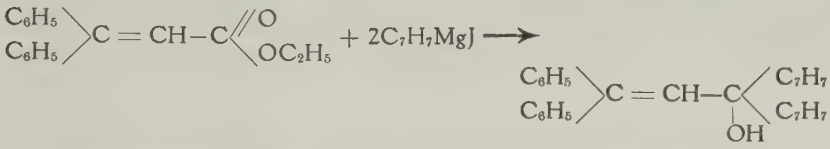
jedoch gelang mir auch hier die Synthese des Isomeren nicht. Ich kondensierte Di-p-tolylketon mit Zink und Bromessigester und kam so zum β, β-Di-p-tolyl-β-oxypropionsäureester. Die Wasserabspaltung zum Di-p-tolyl-acrylsäureester bereitete hingegen unerwartete Schwierigkeiten. Erhitzen mit 85% iger Ameisensäure, die den entsprechenden β, β-Diphenyl-β-oxypropionsäureester glatt in β-Phenylzimtester überführt [44]), bewirkte weitgehende Disproportionierung in Ditolylketon und Essigester, eine Reaktion, zu der Analogiefälle gerade in der letzten Zeit sehr häufig in unserem Laboratorium beobachtet worden sind [45]). Nur in untergeordnetem Maße bildete sich

[40]) Ziegler, A. 448, 262 (1926).
[41]) Ziegler, A. 434, 64 (1923).
[42]) A. 443, 137 (1925).
[43]) Anm. Bei der Bromierung des Methylfluorenylchlorids nach Wieland und Krause erhielt ich in geringer Ausbeute ein Produkt von Schm. 163—164°, das sich zu meiner Überraschung nach Analyse und Mischprobe als 2,7-Dibromfluoren erwies. Über den Mechanismus seiner Bildung kann ich keine bestimmten Aussagen machen.
[44]) Schlenk und Bergmann, A. 463, 237 (1928).
[45]) H. Meyer, Diss. Berlin 1932.

unter gleichzeitiger Verseifung der Estergruppe Di-p-tolyl-acrylsäure. Eine geeignete Methode zur Dehydratisierung des Di-p-tolyl-oxypropionsäureesters fand ich in der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine mit Eis-Kochsalzgemisch gekühlte und mit Natriumsulfat versetzte alkoholische Lösung des genannten Esters. Leider führte die Umsetzung des auf diese Weise relativ leicht zugänglichen Ditolylacrylsäureesters mit Phenylmagnesiumbromid nur zu sehr unerfreulichen Schmieren. Der gesamte Reaktionsverlauf ist der folgende:



Es wurde in diesem Zusammenhang auch die Einwirkung von p-Tolylmagnesiumjodid auf β-Phenylzimt-ester untersucht, die gleichfalls 1,1-Di-p-tolyl-3,3-diphenylallylalkohol - (1) hätte liefern sollen.

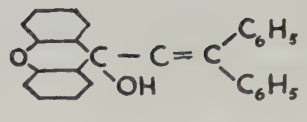


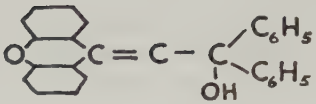
Als Hauptmenge ergab sich aber auch hier eine nichtkristallisierbare Schmiere; als kristallisiertes Produkt wurde lediglich in geringer Menge β-Phenylzimt-säure isoliert, die offenbar im Gange der Aufarbeitung durch Verseifung unangegriffenen Esters entstanden war.

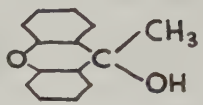
Als Ausgangsmaterial für ein drittes Beispiel sollten das 9-Diphenylvinyl-xanthenol - (9) (X) und das 1,1-Diphenyl-2-xanthylidenaethanol - (1) (XI) dienen. Das erste Carbinol ist bereits von Ziegler[46]) beschrieben worden. Die Darstellung des zweiten gelang mir nicht, denn Xanthon ließ sich nicht mit Zink und Bromessigester kondensieren und die der Darstellung von Biphenylenvinylbromid analoge Reaktion, nämlich die Bromierung von Methylxanthenol (XII) führte zu einem Gewirr der verschiedensten Substanzen, nur nicht zu dem gesuchten Produkt. Das Methylxanthenol selbst konnte nicht rein dargestellt werden. Das rohe Produkt, aus dem neben wenig 1,2-Dixanthylidenaethan (XIII) nur noch eine Substanz isoliert wurde, die nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen ein Dimeres des Methylenxanthens (XIV) war, wurde in Eisessiglösung bromiert. Als definierte Substanz konnte auf diesem Wege jedoch nur Xanthon isoliert werden.

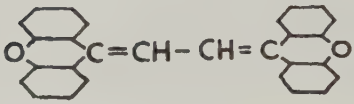
---

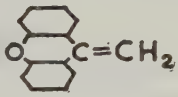
[46]) A. 434, 37 (1923).

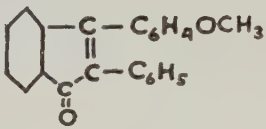
X. 

XI. 

XII. 

XIII. 

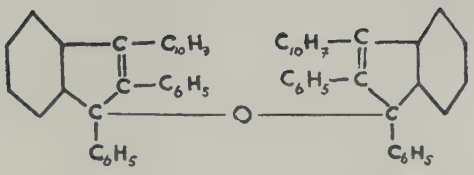
XIV. 

XV. 

Ganz ähnlich wie bei den Tetraarylallylradikalen liegen die Verhältnisse bei den Triarylindenylen, die weitgehend dissoziiert sind, während die entsprechenden Indenole zu den schwächst basischen Carbinolen überhaupt gehören. Da wir es hier wie bei den Allylradikalen mit einer Drei-Kohlenstoff-Kette zu tun haben, waren hier wie dort dieselben Möglichkeiten der Deutung und der Prüfung dieser Deutung gegeben. Auch hier verhinderte die für den Fall des 1, 2, 3-Triphenylindenols schon von Kohler[47]) sowie von Schlenk und Bergmann[48]) beobachtete geringe Kristallisationsfähigkeit der Triarylindenole die Erreichung des gesteckten Zieles. Ich habe in diesem Zusammenhang nach der Methode von Löwenbein[49]) aus Benzalphtalid und Anisylmagnesiumbromid das 2-Phenyl-3-anisylindon (XV) aufgebaut und habe es mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Hierbei wurde ebensowenig wie bei der Einwirkung von Naphtylmagnesiumbromid oder p-Anisylmagnesiumbromid auf Diphenylindon ein kristallisiertes Produkt erhalten. Der einzige kristallisierte Körper, den ich bei diesen Versuchen erhielt, entstand aus 2-Phenyl-3-naphtylindon und Phenylmagnesiumbromid, jedoch war er nicht das gesuchte 1,2-Diphenyl-3-naphtylindenol-(1), sondern dessen Äther von nachstehender Struktur:

---

[47]) Am. Soc. 40, 217 (1908).
[48]) A. 463, 258 (1928.
[49]) B. 58, 2666 (1925).



Die in diesem letzten Abschnitt behandelten Versuche haben zwar nicht zu einem vollen Erfolg geführt, sie zeigen aber, daß der zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage von mir eingeschlagene Weg gangbar ist und daß es nur eines glücklichen Zufalls bedarf, der durch geeignete Wahl der aromatischen Substituenten die Gewinnung eines wohlkristallisierten und in guter Ausbeute darstellbaren Paares isomerer Carbinole gestattet.

Experimenteller Teil.

Bromierung von Fluoren.

Ch. Courtot[50]) stellte das 2-Bromfluoren auf dem Wege über das 2-Nitro- und 2-Aminofluoren dar; diese Methode ist aber ziemlich langwierig, zudem liefert die Sandmeyersche Umsetzung sehr schlechte Ausbeuten. Ich versuchte es daher mit der direkten Bromierung, die zuerst von Hodgkinson und Matthews[51]), vor einiger Zeit auch von Courtot[52]) ausführlich beschrieben wurde. Die ersten Autoren fanden ein Produkt vom Schmelzpunkt 101—102°, während die Substanz von Courtot bei 110° schmolz. Er gibt an, daß er unter sehr großen Schwierigkeiten das 2-Bromfluoren von Fluoren und 2,7-Dibromfluoren, welches bei der Reaktion immer entsteht, fast ganz befreien konnte.

Ich selbst arbeitete genau nach der Vorschrift von Courtot und erhielt farblose Kristalle, die unscharf bei 103—104° schmolzen. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus 90% igem Alkohol oder Eisessig wurde der Schmelzpunkt nicht geändert. Auch durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Benzin erhielt ich immer nur Fraktionen, die gleichmäßig bei 103—104° sich verflüssigten. Die Analyse gab sehr wenig befriedigende Werte:

4,799 mg Subst.: 10,550 mg CO_2 und 1,51 mg H_2O
3,431 mg Subst.: 1,249 mg Br

$C_{13}H_9Br$	Ber.	C 63,7	H 3,7	Br 32,7
	Gef.	C 60,0	H 3,5	Br 36,4

Es scheint also, daß auch durch das häufige Umkristallisieren lediglich ein Teil des nichtbromierten Fluorens entfernt wurde. Eine weitere Verarbeitung dieses unreinen Produktes wurde nicht vorgenommen.

2-Brom-9,9-dichlorfluoren.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von Schmidt und Wagner[53]) durch Umsetzung von 2-Bromfluorenon[54]) mit Phos-

[50]) A. ch. (10) 14, 55 (1930).
[51]) Soc. 43, 165 (1883).
[52]) A. ch. (10) 14, 58 (1930).
[53]) A. 387, 153 (1912).
[54]) Das 2-Bromfluorenon wurde dargestellt nach Schmidt und Bauer B. 38, 3767 (1905) durch direkte Bromierung von Fluorenon

phorpentachlorid erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin schmolzen die weißen Nadeln jedoch entgegen den Angaben der genannten Autoren statt bei 178° sehr unscharf von 160—170°, sodaß auch hier eine Verunreinigung mit dem dibromierten Produkt anzunehmen war. In der Hoffnung auf die Möglichkeit einer späteren Reinigung wurde die Weiterverarbeitung vorgenommen [55]).

2,2'-Dibrom-dibiphenylen-aethen.

Diese Verbindung wurde ebenfalls nach Schmidt und Wagner [53]) aus dem unreinen 2-Brom-9,9-dichlorfluoren und Kupferbronze hergestellt. Ich erhielt rote, oft drusenförmig angeordnete Nadeln, die sehr unscharf von 270° — ca. 300° schmolzen. Eine vollkommene Trennung vom 2,2', 7,7'-Tetrabrom-dibiphenylenaethen war trotz sehr häufig wiederholter fraktionierter Kristallisation teils aus Toluol, teils aus Amylalkohol nicht zu erzielen. Die erhaltenen Hauptfraktionen schmolzen zum Schluß immer noch unscharf von 260—265° bezw. von 285—295°.

Ich wandte mich daher der Darstellung der entsprechenden noch unbekannten Nitrosubstitutionsprodukte zu, da 2-Nitrofluorenon leicht sehr rein zu erhalten ist.

2-Nitro-9,9-dichlorfluoren [56]).

8 g 2-Nitrofluorenon [57]) werden mit 32 g Phosphorpentachlorid innig gemengt, in einem Erlenmeyerkolben in ein auf 150° vorgewärmtes Ölbad gebracht. Im Laufe einer halben Stunde wird die Temperatur auf 160° gesteigert. Man nimmt aus dem Heizbad, läßt ein wenig abkühlen und gibt vorsichtig auf Eis. Nachdem gut zerkleinert ist, werden die anorganischen Bestandteile gründlich mit Wasser ausgewaschen. Rohprodukt 11 g. Nach mehrfachem Umkristalli-

---

im Autoklaven. Es liegt hier wahrscheinlich ein ähnlich unreines Gemisch vor wie im eben geschilderten Falle des 2-Bromfluorens. Schmidt und Wagner benutzten im Laufe ihrer Untersuchung als Ausgangsmaterial für das 2-Bromfluorenon das 2-Bromphenanthrenchinon (Schmidt und Junghans, B. 37, 3558 (1904)); doch stand mir leider dieses schwierig zu erhaltende Präparat nicht zur Verfügung.

[55]) Die benzinische Mutterlauge der Substanz wurde längere Zeit auf dem Dampfbad stehen gelassen, um so durch Konzentrieren der Lösung evtl. eine weitere Substanzmenge zu gewinnen. Dabei wurde eine interessante Beobachtung gemacht: die ausgeschiedene weiße Substanz war durchsetzt von zahllosen kleinen tiefroten Kriställchen. Offenbar war durch spontane Chlorabspaltung ein bromiertes Dibiphenylenaethen entstanden.

[56]) A. Sieglitz und J. Schatzkes, B. 54, 2073 (1921) erhielten durch Erhitzen von 2-Nitrofluorenon mit Phosphorpentachlorid im Bombenrohr 2,9,9-Trichlorfluoren.

[57]) O. Diels, B. 34, 1764 (1901).

sieren aus Benzol und aus Eisessig werden schwachgelbe Nadeln vom Schmp. 175—176° erhalten. Ausbeute an reinem Produkt 3,5 g.

4,691 mg Subst.: 9,595 mg CO_2 und 1,090 mg H_2O;
3,141 mg Subst.: 0,128 ccm N_2 23,5° 757 mm

$C_{13}H_7NO_2Cl_2$ Ber. C 55,7 H 2,5 N 5,0
Gef. C 55,8 H 2,6 N 4,7

3,609 mg Subst.: 0,917 mg Cl
Ber. Cl 25,4 Gef. Cl 25,4

2,2'-Dinitro-dibiphenylenaethen.

Zunächst wurde versucht, diese Verbindung aus dem vorstehend beschriebenen Chlorprodukt durch Kochen mit Kupferbronze darzustellen. Aber sowohl siebenstündiges Kochen in benzolischer Lösung wie mehrtätiges Erhitzen in Xylol lieferte nur ein schwach rot gefärbtes, stark halogenhaltiges Produkt, das in überwiegendem Maße aus unverändertem Ausgangsmaterial bestand.

In Anlehnung an eine Vorschrift von Finkelstein[58]) für das Tetraphenylaethylen sollte das Aethen durch Umsetzung mit Jodkali erhalten werden. 1 g 2-Nitro-9,9-dichlorfluoren wurde 2 Tage mit der acetonischen Lösung von 1,4 g Kaliumjodid gekocht. Beim Aufarbeiten der schwach braun gefärbten Lösung wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

Schließlich führte die Umsetzung mit Thioessigsäure zum Ziel. 12 g 2-Nitro-9,9-dichlorfluoren werden, in Xylol gelöst, 2 Tage mit 12 ccm (ca. 10 Mol) Thioessigsäure gekocht. Es scheidet sich ein rotbraunes kristallines Produkt aus, das abgesaugt und aus Nitrobenzol umkristallisiert wird (4,5 g). Schöne rote, unter dem Mikroskop völlig einheitliche Nadeln, die bei 310° noch nicht geschmolzen sind. Die Substanz ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur völlig unlöslich — eine Löslichkeitsbestimmung in Mesitylen ergab keine wägbare Menge gelösten Stoffes — sodaß die beabsichtigte Dipolmessung nicht ausgeführt werden konnte.

4,959 mg Subst.: 13,449 mg CO_2 und 1,54 mg H_2O 0,009 mg Rückst.
3,040 mg Subst.: 0,184 ccm N_2 21,5° 753 mm

$C_{26}H_{14}N_2O_4$ Ber. C 74,6 H 3,3 N 6,7
Gef. C 74,1 H 3,5 N 6,9

Aus der zurückbleibenden dunkelrotbraunen Flüssigkeit wurde das Xylol durch Eindampfen im Vacuum entfernt und die erhaltene dunkelrote Schmiere mit Aceton angerieben. So wurden noch 2,5 g einer kristallinen Masse erhalten. Beim Umkristallisieren aus Xylol blieben 0,5 g ungelöst, sie erwiesen sich nach dem Umkristallisieren

[58]) B. 43, 1528 (1910).

aus Nitrobenzol nach Kristallform, Aussehen und Löslichkeit als identisch mit dem oben beschriebenen Aethen. Aus der xylolischen Lösung schied sich beim Erkalten ein unscharf von 240—245° schmelzendes Gemisch von zwei Kristallarten aus (derbe, abgeschrägte, farblose Prismen und feine, farblose Nadeln). Durch sehr häufig wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren aus Xylol, Benzol und Eisessig konnte das Schmelzintervall zwar bis auf 267—280° hinaufgedrückt werden, eine völlige Trennung gelang jedoch nicht. Das Produkt enthielt weder Schwefel noch Halogen, aber Stickstoff.

Jedenfalls liegt in diesem Gemisch zweier farbloser Substanzen kein Isomeres des tiefroten und so sehr schwer löslichen 2,2'-Dinitrodibiphenylenaethens vor. Auch diese Verbindung selbst muß einheitlich und kann kein Gemisch von Isomeren sein, da ja cis-trans-Isomere nach allen bisherigen Erfahrungen keine Mischkristalle bilden.

2,5-Dinitrofluorenonoxim.

3 g 2,5-Dinitrofluorenon[59]) und 2 g Hydroxylaminchlorhydrat werden fein verrieben 15 Stunden in 150 ccm absolutem Alkohol gekocht. Die ausgeschiedene hellgelbe Substanz I (2,25 g) wird abgesaugt, mit Wasser behandelt und aus Amylalkohol mehrmals umkristallisiert, bis sie konstant bei 268° schmilzt (unter Rotfärbung und lebhaftem Verpuffen). Sie bildet schwach gelbliche, feine, verfilzte Nadeln. Durch Eindampfen der Mutterlauge und Behandeln des Rückstandes mit warmem Wasser wird noch 1 g Substanz gewonnen, die beim Umkristallisieren aus nicht zu viel Propylalkohol einen geringen Rückstand (0,2—0,3 g) hinterläßt (II). Die aus Propylalkohol sich abscheidende Hauptmenge ist identisch mit Produkt I. Beim Umkristallisieren des Restes aus viel Propylalkohol ergeben sich feine, schimmernde, fast farblose Nadeln vom Schmp. 286—287° (unter Verpuffen). Die Mischprobe mit I ergibt eine starke Depression. Die Analyse ergab, daß die Produkte dieselbe Zusammensetzung besaßen. Doch erwies sich das hochschmelzende Präparat durch Mischprobe als 2,7-Dinitrofluorenonoxim.

Analyse von I (Schmp. 268°)
0,1215 g Subst.: 0,2438 g CO_2 und 0,0268 g H_2O

$C_{13}H_7N_3O_5$	Ber. C 54,7	H 2,5
	Gef. C 54,7	H 2,5

Analyse von II: (Schmp. 286—287°)
4,591 mg Subst.: 9,100 mg CO_2 1,07 mg H_2O und 0,057 mg Rückst.

$C_{13}H_7N_3O_5$	Ber. C 54,7	H 2,5
	Gef. C 54,7	H 2,6

[59]) Nach Ch. Courtot, A. ch. (10) 14, 83 (1930), erhält man beim Nitrieren von Fluoren mit rauchender Salpetersäure 2,5-Dinitro-

2,5-Dinitrofluorenonoxim (Schmp. 268°) und Phosphorpentachlorid.

Das oben erhaltene Oxim vom Schmp. 268° sollte nach den Angaben von Moore und Huntress[60]) für das 2-Nitrofluorenonoxim in das entsprechende Phenanthridon übergeführt werden.

0,55 g Oxim wurden mit 0,6 g Phosphorpentachlorid und 6,4 g Phosphoroxychlorid 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es wurde mit Wasser zersetzt und abgesaugt. Das schwach gelbliche Produkt war halogenhaltig und schmolz bei 255° unter stürmischer Zersetzung[61]). An der Wand des Röhrchens setzte sich ein farbloser Niederschlag ab, der bei 280° zu einer braunen Flüssigkeit schmolz.

Das Rohprodukt wurde 1½ Std. mit 30 ccm 30%iger Schwefelsäure gekocht. Es wurde auf Eis gegeben und abgesaugt. Statt des erwarteten Phenantridons war in quantitativer Ausbeute das 2,5-Dinitrofluorenon entstanden, was durch Mischprobe erwiesen wurde.

Kondensation von 2,5-Dinitrofluoren mit aromatischen Aldehyden[62]).

1.) Piperonal:

1 g 2,5-Dinitrofluoren wird in 150 ccm siedendem Propylalkohol gelöst. Nach Abstellen der Flamme wird 1 ccm konzentrierte Natriumaethylatlösung und 0,6 g Piperonal zugegeben. Unter starkem Aufsieden fällt ein dunkelgrüner Niederschlag aus, der sich bald braun färbt. Er wird nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die tiefdunkelbraune kristalline Substanz beginnt bei 245° zu sintern und erleidet bis 320° keine weitere Veränderung.

2.) Anisaldehyd:

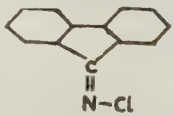
Auf die eben beschriebene Weise werden 1 g 2,5-Dinitrofluoren und 0,54 g Anisaldehyd in Reaktion gebracht. Das tiefdunkelbraune

---

fluoren neben 2,7-Dinitrofluoren. Beide können leicht getrennt und durch Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig in die entsprechenden Ketone übergeführt werden.

[60]) Am. Soc. 49, 2622 (1927).

[61]) Wie die genannten Autoren nachgewiesen haben, führt die Reaktion beim 2-Nitrofluorenonoxim über ein Chlorsubstitutionsprodukt von nachstehender Formel:



Eine entsprechende Verbindung wird bei dem hier isolierten Produkt vorliegen.

[62]) In Anlehnung an die Versuche von Sieglitz B. 54, 2073 (1921) mit 2,7-Dichlorfluoren.

kristalline Produkt begann sich ab 275° zu zersetzen, war aber bei 320° noch nicht geschmolzen. Beide Substanzen erwiesen sich als schwer löslich in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel.

Umsetzung von 2-Nitrofluoren mit Lithiumaethyl und 2-Nitrofluorenon.

4,5 g 2-Nitrofluoren werden unter Stickstoff in die in einer Schlenkröhre befindliche Lösung von Lithiumaethyl gegeben (hergestellt durch Stehenlassen von 5 g Quecksilberdiaethyl in Benzol mit Lithiumschnitzeln während mehrerer Tage bei 60°). Unter starker Erwärmung färbt sich die Lösung dunkelrot; sie wird unter Quecksilberverschluß 3 Tage bei 60° stehen gelassen. Zu der nun dunkelbraunen Lösung werden 4,9 g feingepulvertes 2-Nitrofluorenon gegeben; es tritt keine sichtbare Reaktion ein. Die zugeschmolzene Röhre wurde 24 Std. bei 60° stehen gelassen; da nach Ablauf dieser Zeit sich noch eine beträchtliche Menge 2-Nitrofluorenon am Boden des Gefäßes befand, wurde noch 24 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Es war augenscheinlich keine weitere Veränderung eingetreten. Die Lösung wurde nun mit Eis zersetzt. Der gelbe Rückstand (2,6 g) erwies sich tatsächlich als unverändertes 2-Nitrofluorenon. Beim Zersetzen wurde eine weitere Substanzmenge fest ausgeschieden (1,5 g); sie war braun und amorph und ließ sich auch aus Propylalkohol umfällen, ohne jedoch erkennbar ausgebildete Kristallindividuen zu geben. Schmelzpunkt sehr unscharf von 185—210°. Die Hauptmenge wurde durch Eindampfen der benzolischen Lösung erhalten (3,1 g). Sie war olivgrün bis braun gefärbt und ebenfalls amorph. Schmelzpunkt sehr unscharf 120—140°. Durch Umfällen aus Proyplalkohol gewann auch sie keine angenehmeren Eigenschaften.

Dibiphenylenallen.

5,2 g Triphenylchlormethan wurden in 150 ccm Aether in einer Schlenkröhre mit 200 g 1% igem Natriumamalgam 1 Std. geschüttelt und zu der filtrierten Lösung des Triphenylmethylnatriums 3,1 g Fluoren gegeben. Bei 12 stündigem Schütteln färbte sich die Lösung eigelb und es schied sich eine geringe Menge eines festen Körpers aus.

Gibt man zu einer so hergestellten Lösung von Fluorennatrium 5 g Phosgen, in Toluol gelöst, (etwas mehr als die berechnete Menge), so entsteht unter Erwärmung und Ausscheidung farbloser Flocken eine hellgelbe Lösung. Teils spontan beim Stehen, teils beim Aufarbeiten, das im allgemeinen nach 12 Std. erfolgte, bildet sich aus einer solchen Lösung von Dibiphenylenaceton das gesuchte Allen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dreimal mit Wasser durchgeschüttelt: dieses

nahm durch Zersetzung des überschüssigen Phosgens saure Reaktion an. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit 20 ccm Methylalkohol übergossen. Es schied sich ein rotes Öl ab, von dem die methylalkoholische Flüssigkeit möglichst schnell und vollständig wieder abgegossen wurde. Diese Operation wurde mit 10 ccm Methylalkohol wiederholt und das zurückbleibende Öl kurze Zeit mit Essigester zum Sieden erhitzt, wobei das Allen kristallin wurde. Nach dem Trocknen war das Präparat analysenrein; es war braun bis gelbbraun.

0,0937 g Subst.: 0,3256 g CO_2 und 0,0408 g H_2O

$C_{27}H_{16}$ Ber. C 95,3 H 4,7
Gef. C 94,8 H 4,9

In schönen Kristallen erhält man den Kohlenwasserstoff, wenn man ihn aus einem Gemisch von sehr viel Essigester und wenig Chloroform umkristallisiert. Je nach der Größe der einzelnen Kristalle erscheint er scharlachrot bis orangegelb.

Die Ausbeute betrug stets konstant etwa 10%, auf das angewandte Fluoren berechnet. Auch durch Änderung der Versuchsbedingungen, derart, daß die Fluorenylnatriumlösung zu der Phosgenlösung zugesetzt wurde (statt umgekehrt), konnte sie nicht verbessert werden. Es treten offenbar verschiedene Nebenreaktionen auf; vielleicht ist auch die Umsetzung des Triphenylmethylnatriums mit Fluoren nicht quantitativ, sondern führt zu einem Gleichgewicht.

Umsetzung von Benzophenonhydrazon mit Fluorenon.

2 g Benzophenonhydrazon [63]) wurden mit 1,8 g Fluorenon 6 Std. auf 150° erhitzt. Die entstehende rötlichgelbe Schmiere wurde in Aceton gelöst und sich selbst überlassen. Im Verlauf von 2 Tagen schied sich die Substanz in Form prächtiger, rot-orangefarbener Drusen aus, die nach dem Zusatz von reichlich Alkohol abgesaugt und aus Propylalkohol umkristallisiert wurden. Schiefwinklige Quadern und Platten von der Farbe des Kaliumbichromats, in Pulverform gelb. Schmp. 115—116°.

0,1726 g Subst.: 0,5519 g CO_2 und 0,0784 g H_2O

$C_{26}H_{18}N_2$ Ber. C 87,2 H 5,0
Gef. C 87,2 H 5,0

Umsetzung von Fluorenonhydrazon mit Benzophenon.

Das Fluorenonhydrazon wurde nach Wieland und Roseeu [64]) dargestellt und aus Propylalkohol umkristallisiert. Dabei muß man darauf achten, rechtzeitig abzusaugen, da sich auf den prachtvollen

[63]) Darstellung nach Curtius, J. pr. (2) 44, 194 (1891).
[64]) A. 38, 232 (1911).

Nadeln vom Schmp. 155—156° zuletzt etwas Fluorenonketazin mitabscheidet.

1,9 g Hydrazon wurden mit 1,8 g Benzophenon 6 Std. auf 150° erhitzt. Die erhaltene schmierige, braune, von vielen roten Kristallnadeln durchsetzte Masse wurde zunächst mit wenig Aceton angerieben, nach 1 stündigem Stehen mit Alkohol verdünnt und abgesaugt. Aus der acetonisch-alkoholischen Mutterlauge schied sich bei weiterem Stehen eine minimale Menge der oben beschriebenen kaliumbichromatfarbenen Kristalle aus, die durch Mischprobe identifiziert wurden.

Die feste Phase wurde mit wenig Propylalkohol ausgekocht, wobei die charakteristischen Kriställchen des Fluorenonketazins ungelöst blieben. Sie wurden nach dem Umkristallisieren aus Xylol durch Mischprobe identifiziert. Aus dem heißen propylalkoholischen Extrakt schied sich beim Erkalten wenig Ketazin neben langen, farblosen Spießen aus. Durch wiederholtes Umkristallisieren des Ausgefallenen aus wenig Propylalkohol konnte dieses in schwer lösliches Fluorenonketazin und die farblosen Spieße zerlegt werden, die sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe (163°) als Benzophenonketazin erwiesen.

2,2', 7,7'-Tetrabromdibiphenylen-butadien.

In Abänderung der Vorschrift von Sieglitz[65]) wurde diese Verbindung wie folgt erhalten:

4 g feingepulvertes 2,7-Dibromfluoren wurden in einer Lösung von 0,8 g Natrium in 40 ccm absolutem Alkohol suspendiert. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad in schwachem Sieden gehalten und ein Strom von gut getrockneter Luft hindurchgeleitet. Nach anfänglicher Gelbfärbung trat bald intensive Rotfärbung unter Ausscheidung von schönen Kristallnadeln ein. Nach 5—6 stündiger Reaktion begann sich das mit gelben Kristallen durchsetzte Reaktionsprodukt stärker gelb zu färben. Die Reaktion wurde abgebrochen, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Entfernung unveränderten 2,7-Dibromfluorens und durch weitere Oxydation entstandenen 2,7-Dibromfluorenons wurde zweimal mit Eisessig ausgekocht; man erhielt 2 g schöne, rote, oft kreuzweise gelagerte Stäbchen, die bei ungefähr 420° schmolzen. Zur weiteren Reinigung kann die Verbindung aus Benzoeäureester oder Nitrobenzol umkristallisiert werden. In der Kälte ist sie in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

0,0917 g Subst.: 0,1027 g AgBr

Ber. für $C_{28}H_{14}Br_4$ (Tetrabromdibiphenylen-butadien) Br 47,7
Ber. für $C_{26}H_{12}Br_4$ (Tetrabromdibiphenylenaethen) Br 49,6
Gef. Br 47,7

[65]) B. 53, 2249 (1920).

Auf Grund der unerwarteten Farbe der vorliegenden Verbindung — das unsubstituierte Dibiphenylen-butadien ist bekanntlich hellgoldbraun — war die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß es sich hier um das entsprechende Aethen handelte. Für das Butadien spricht aber neben der Brombestimmung auch die Tatsache, daß offenbar das Natriumaethylat an der Reaktion direkt beteiligt ist. Setzt man nämlich statt der angewandten 2 Mol nur 1 Mol Natriumaethylat hinzu, so ist auch nach 3tägiger Reaktion noch keine nennenswerte Rotfärbung eingetreten.

Autoxydation von bromiertem Fluoren.

Das wie eingangs beschrieben direkt bromierte Fluoren vom Schmp. 103—104° wurde genau wie das 2,7-Dibromfluoren der Autoxydation unterworfen. Die zur Reaktion gebrachten Mengen waren: 4 g bromiertes Fluoren, 1,2 g Natrium und 60 ccm absoluter Alkohol. Nach kurzer Zeit ging die Farbe über gelb und rötlichgelb in rot über. Nach 3stündiger Dauer wurde die Reaktion beendet und das Produkt wie oben aufgearbeitet. Sehr schöne Nadeln, sehr ähnlich dem Tetrabromdibiphenylen-butadien, die sich aus Benzoesäureester oder Nitrobenzol umkristallisieren ließen. Schmp. ca. 400—405°. Auf Grund der Brombestimmung dürfte ein Gemisch von wenig Dibrom- und überwiegend Tetrabromdibiphenylen-butadien vorliegen.

0,0942 g Subst.: 0,1023 g AgBr

$C_{28}H_{14}Br_4$ Ber. Br 47,7 Gef. Br 46,2

Autoxydation von Fluoren.

Bei einer Autoxydation von Fluoren auf die gleiche Weise setzte nach etwa einer halben Stunde Gelbfärbung ein. Es entstand hier ausnahmslos Fluorenon; Dibiphenylen-butadien wurde auch nicht spurenweise gebildet.

9-Phenyl-9-triphenylmethyl-fluoren.

Triphenylmethylnatrium wurde mit einer benzolischen Lösung von 9-Phenyl-9-chlorfluoren[66]) bis zur Entfärbung versetzt. Die farblose Flüssigkeit — die also kein Triphenylmethyl mehr enthielt — wurde mit Wasser durchgeschüttelt, wobei die Hauptmenge des Bodenkörpers ungelöst blieb. Dieser wurde direkt abgesaugt, mit viel Äther gewaschen und getrocknet. Die ätherische Flüssigkeit hinterließ nichts weiter als etwas Phenylchlorfluoren, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde. Das feste Reaktionsprodukt erwies sich als analysenrein. Es schmolz bei 230° unter Braunfärbung (Dissoziation).

[66]) Darstellung nach Schlenk und Bergmann, A. 463, 202 (1928).

0,0953 g Subst.: 0,2396 g CO_2 und 0,0494 g H_2O
$C_{38}H_{28}$ Ber. C 94,2 H 5,8
Gef. C 94,3 H 5,8

1,1,1-Triphenyl-2-biphenylenaethan.

4,5 g Triphenylchlormethan wurden mit Natriumamalgam umgesetzt und zu der Lösung von Triphenylmethylnatrium 3,3 g 9-Chlorfluoren gegeben. Neben Natriumchlorid schieden sich prachtvolle Kristalle aus. Nach der Zugabe von Wasser wurde der zwischen den beiden Schichten befindliche Niederschlag abgesaugt; er war von Quecksilber grau gefärbt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Amylalkohol schmolz er bei 249—250°. (Die Mischprobe mit Dibiphenylenaethan ergab eine Depression auf 210°). Schöne Nadeln. Der Aetherrückstand wurde mit Alkohol-Aceton stehen gelassen; die nach einiger Zeit gebildeten Kristalle wurden abgesaugt und aus Xylol umkristallisiert; sie waren nach Schmelzpunkt (248°) und Mischprobe identisch mit der Hauptmenge.

4,431 mg Subst.: 15,160 mg CO_2 und 2,36 mg H_2O
$C_{32}H_{24}$ Ber. C 94,0 H 6,0
Gef. C 93,5 H 6,0

1,1,2-Triphenyl-2-biphenylenaethan.

2 g Phenylfluorenol-methylaether [67]) wurden mit Natrium umgesetzt. Nach 8tägigem Schütteln wurde vom Natrium abdekantiert und 2 g Diphenylbrommethan zugesetzt. Es trat Entfärbung ein. Nach der Zugabe von Wasser wurde die aetherische Schicht abgetrennt, getrocknet und der Aether verdampft. Es hinterblieb ein fester Rückstand, der mit Alkohol digeriert und abgesaugt wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester ergaben sich einheitliche, abgeschrägte, farblose Prismen, die bei 214° mit braungelber Farbe schmolzen. Es trat offenbar Radikaldissoziation ein.

0,1020 g Subst.: 0,3330 g CO_2 und 0,0556 g H_2O
$C_{32}H_{24}$ Ber. C 94,0 H 6,0
Gef. C 94,3 H 6,1

Umsetzung von Triphenylmethylnatrium mit Fluorenonchlorid.

6 g Triphenylchlormethan wurden mit 300 g 1%igem Natriumamalgam geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurden 2,6 g feingepulvertes Fluorenonchlorid und nach 3stündigem Stehen abermals 150 g 1%iges Natriumamalgam dazugegeben. Es wurde über Nacht geschüttelt. Das Reaktionsprodukt sah dem Triphenylmethylnatrium ähnlich, war aber erheblich röter gefärbt. Nach Zugabe von Alkohol

[67]) Darstellung nach Schlenk und Bergmann, A. 463, 202 (1928).

und Wasser wurde die Aetherschicht abgetrennt (zwischen den Schichten befand sich Quecksilberschlamm) und der Aether verdampft, worauf alsbald reichliche Kristallabscheidung einsetzte. Das Produkt erwies sich nach Schmelzpunkt (249°) und Mischprobe als identisch mit dem 1,1,1-Triphenyl-2-biphenylenaethan. Ausbeute fast quantitativ. Von dem Isomeren waren auch nicht Spuren aufzufinden.

Brucinsalz der Fluorenon-1-carbonsäure [68]).

Die siedende alkoholische Lösung von 1,1 g Fluoren-1-carbonsäure wurde mit einer ebensolchen Lösung von 2,3 g Brucin versetzt. Als nach 2 Tagen keine Kristallabscheidung eingetreten war, wurde das Lösungsmittel abgedunstet. Es schieden sich gelbe Drusen aus, die, aus Methylalkohol umkristallisiert, zu Drusen vereinigte, absolut einheitliche Nadeln vom Schm. 122° (unter Zersetzung) ergaben. Ausbeute 2,5 g. Ein Diastereomeres konnte nicht isoliert werden.
0,1200 g Subst., mit Methylalkohol auf 10 ccm Lösung gebracht, drehen im 1 dm-Rohr bei 20° um — 0,24°. $[\alpha] = 20°$.
2,2748 g Subst., verlieren bei 4stündigem Trocknen über siedendem Aceton 0,2549 g an Gewicht.

$C_{37}H_{34}O_7N_2 + 2CH_3OH$ Ber. CH_3OH 9,3% Gef. CH_3OH 9,3%
0,1970 g Subst.: 0,5190 g CO_2 und 0,1011 g H_2O
$C_{37}H_{34}O_7N_2$ Ber. C 71,8 H 5,5
Gef. C 71,9 H 5,7

Brucinsalz der Fluorenon-4-carbonsäure.

Die zum Sieden erhitzten alkoholischen Lösungen von 2,2 g Fluorenon-4-carbonsäure [69]) und 4,7 g Brucin wurden zusammengegossen. Beim Erkalten fielen in reichlicher Menge gelbe Nadeln aus, die sehr unscharf von 70—100° unter Zersetzung schmolzen. Diese Unschärfe des Schmelzpunktes dürfte von Kristallalkoholgehalt herrühren. Ausbeute 4,8 g. Beim Umkristallisieren aus Propylalkohol wurden abgeschrägte, gelbe Prismen erhalten, die scharf bei 199—200° schmolzen. Die Substanz war völlig einheitlich, und auch beim Aufarbeiten der alkoholischen und propylalkoholischen Mutterlauge konnten nur mit ihr identische Produkte erhalten werden. Da das Salz stark hygroskopisch war, wurde keine Bestimmung des Kristallalkoholgehaltes ausgeführt.

0,1231 g Subst.: 0,3244 g CO_2 und 0,0632 g H_2O
$C_{37}H_{34}O_7N_2$ Ber. C 71,8 H 5,5
Gef. C 71,9 H 5,7

---

[68]) Dargestellt durch Oxydation von Fluoranthen. Fittig und Gebhardt, B. 10, 2142 (1877).
[69]) Dargestellt durch Wasserabspaltung aus Diphensäure nach Graebe und Aubin. A. 247, 275 (1888).

0,0511 g Subst., mit Chloroform auf 10 ccm Lösung gebracht, drehten im 1 dm-Rohr bei 20° um 0,07°. $[\alpha] = 13{,}7°$. Eine größere Einwage konnte wegen der starken Gelbfärbung der Lösung nicht gemacht werden.

2,9-Diaminofluoren.

Ich versuchte zunächst, diese Verbindung nach der Vorschrift von Kuhn und Bader[70]) ausgehend vom 2-Nitrofluorenon über dessen Oxim darzustellen. Doch fand ich trotz wiederholter Versuche die Angaben von Bennett und Noyes[71]) bestätigt, die behaupten, das Diamin sei auf diesem Wege nur stark verunreinigt und in minimaler Ausbeute erhältlich. Ich benutzte daher die von den letztgenannten Autoren beschriebene Methode, welche vom 2-Aminofluorenon[72]) ausgeht und über dessen Hydrazon[73]) zu der gesuchten Verbindung führt. Ich erhielt das 2,9-Diaminofluoren in schönen silbrigen Kristallen vom Schmp. 159—160°.

1-Biphenylen-3,3-diphenyl-allylalkohol.

Aus 5 g Magnesium, 26 g (1/10 Mol) Diphenylvinylbromid[74]) und wenig Aetylbromid (zur Aktivierung) wurde die Grignard-Lösung bereitet und nach zweistündigem Kochen vom überschüssigen Magnesium abgegossen. Bei der Zugabe von 14,6 g (0,08 Mol) feingepulvertem Fluorenon trat unter Aufsieden des Aethers heftige Reaktion ein. Es wurde wenig Aether nachgefüllt und eine Stunde gekocht. Beim Zersetzen mit Eis und Salmiak am folgenden Tage schied sich die Hauptmenge des gebildeten, in Aether ziemlich schwer löslichen (es ist daher gut, in möglichst konzentrierter Aetherlösung zu arbeiten) Tetraphenylbutadiens aus. Die abfiltrierte Aetherlösung ergab nach dem Trocknen und Eindampfen ein gelbes Öl, das mit wenig Eisessig versetzt und in den Eisschrank gestellt wurde. Nach einiger Zeit hatte sich das übrige Tetraphenylbutadien völlig ausgeschieden; es wurde abgesaugt und nochmals etwas Eisessig zugesetzt. Nach ganz kurzer Zeit schieden sich schöne, farblose, rhombische Tafeln aus (13,5 g), die abgesaugt und mehrmals aus Petrolaether umkristallisiert wurden. Ausbeute an reinem Produkt 11 g. Schmp. (unter Gasentwickelung) 118—121°. Aus der zurückbleibenden, immer noch beträchtlichen Menge Öles konnten keine Kristalle weiter isoliert werden. Das Produkt gab mit konz. Schwefelsäure eine rötlichbraune Färbung.

---

[70]) Bader, Diss. München 1926.
[71]) Am. Soc. 52, 3438 (1930).
[72]) Diels, B. 34, 1764 (1901).
[73]) O. Gerhardt, M. 41, 207 (1920).
[74]) Das Diphenylvinylbromid wurde durch Bromieren von as. Diphenylaethylen (B. 7, 1411 (1874)), dieses aus Essigester und Brombenzol hergestellt. A. 463, 25 (1928).

0,1538 g Subst.: 0,5070 g CO_2 und 0,0811 g H_2O
0,272 mg, 0,274 mg Subst.: 2,955 mg, 2,745 mg Campher = 9,5°, 10,2°
$C_{27}H_{20}O$ Ber. C 90,0 H 5,6 M 360
Gef. C 89,9 H 5,9 M 387, 392

1-Biphenylen-3,3-diphenylallen.

Diese Verbindung wurde bei verschiedenen Umsetzungen mit dem eben beschriebenen Carbinol unerwünschterweise erhalten, da das Carbinol schon unter sehr milden Bedingungen Wasser abspaltet und dabei in das Allen übergeht. Eine einfache Methode, es darzustellen, ist die folgende:

Man löst das Carbinol in heißem Eisessig und erhitzt einmal kurz bis zum Sieden. Dann wird mit Wasser ausgefällt und aus Benzin umkristallisiert. Ausbeute quantitativ. Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 139—140°. Das Allen gibt mit konz. Schwefelsäure die gleiche rötlichbraune Färbung wie das Carbinol; es ist in Methylalkohol schwer löslich.

4,907 mg Subst.: 17,010 mg CO_2, 2,28 mg H_2O und 0,008 mg Rückst.
0,173 mg, 0,165 mg Subst.: 1,915 mg, 1,600 mg Campher = 10,9°, 13,5°
$C_{27}H_{18}$ Ber. C 94,7 H 5,3 M 342
Gef. C 94,7 H 5,2 M 331, 305

Versuche, 1-Biphenylen-3,3-diphenyl-allylalkohol zu veraethern.

1.) 2 g Carbinol wurden in 75 ccm siedendem Methylalkohol gelöst und nach Abstellen der Flamme zu der noch ca. 50° heißen Lösung 0,65 ccm konz. Schwefelsäure (entsprechend einer 2%igen Lösung) gegeben. Am nächsten Tage waren farblose Kristalle ausgefallen (1,3 g), die sich als unverändertes Carbinol erwiesen. Beim Konzentrieren der Lösung im Vacuum in der Kälte fielen weitere 0,4 g aus, die den Schmp. 136—137° zeigten und durch Mischprobe als Allen identifiziert wurden.

2.) Es wurde nach der Vorschrift von Schlenk und Bergmann[75]) für 9, 10-Diphenyl-9-oxy-9, 10-dihydroanthracen eine Umsetzung mit Kalium und Jodmethyl versucht. 2 g Carbinol wurden in kaltem Xylol gelöst und 0,25 g (1 Mol) feingeschnitzeltes Kalium und 4 g (5 Mol) Jodmethyl zugegeben. Nach zweistündigem Kochen unter einem wirksamen Rückflußkühler wurde vom zurückgebliebenen Kalium abgegossen, vorsichtig Alkohol und dann Wasser zugesetzt und die Xylolschicht abgetrennt. Die wässerig-alkoholische Lösung wurde ausgeäthert und aus den vereinigten Lösungen Aether und Xylol im

[75]) A. 463, 170 und 174 (1928).

Vacuum auf dem Wasserbad entfernt. Die zurückbleibenden Kristalle waren unverändertes Carbinol.

3.) Ein analoger Versuch, bei dem statt Jodmethyl ein noch größerer Überschuß (10 ccm) an Jodaethyl angewandt wurde, lieferte ebenfalls das Ausgangsmaterial zurück.

Versuche, zuerst die Natrium- bezw. Kaliumverbindung des Carbinols herzustellen und diese dann mit Alkyljodid umzusetzen, schlugen gleichfalls fehl:

4.) 1 g Carbinol wurde mit 0,2 g unter Xylol gepulvertem Natrium in benzolischer Lösung 3 Tage gekocht. Das Natrium blieb dem Augenschein nach völlig unangegriffen. Es wurde daher:

5.) aus obigem Ansatz das Natrium durch Abgießen entfernt und 0,15 g unter Toluol gepulvertes Kalium dazu gegeben. Es wurde auf dem Wasserbad erhitzt; nach kurzer Zeit war die Lösung intensiv rot gefärbt. Nach Abstellen der Flamme und kurzem Abkühlen trat Entfärbung ein. Offenbar hatte sich das Kalium an die Doppelbindung des Carbinols angelagert und war durch den beim Abkühlen hinzutretenden Luftsauerstoff wieder aus dem Molekül entfernt worden. Nach längerem Kochen wurden 10 ccm Jodmethyl zugesetzt und nochmals 3 Stunden gekocht. Beim Aufarbeiten wurde nur unverändertes Carbinol erhalten.

1-Biphenylen-3,3-diphenyl-allylalkohol und Acetylchlorid.

1 g Carbinol wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit ca. 9 ccm Acetylchlorid 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Bei Zugabe des Acetylchlorids trat intensive Dunkelgrünfärbung auf, die nach etwa 2 Minuten wieder verschwand. Das Acetylchlorid wurde abdestilliert; der Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit dem Glasstab. Er erwies sich als Allen.

1-Biphenylen-3,3-diphenyl-allylalkohol und Chromchlorür.

Ziegler[76]) hat eine Methode ausgearbeitet, mit deren Hilfe es gelingt, Carbinole direkt in die entsprechenden Radikale überzuführen.

2 g des genannten Carbinols wurden in Eisessig und konz. Salzsäure gelöst und in einen 200 ccm fassenden Schmidlin-Kolben gegeben. Dieser war durch sein enges Rohr mit einer Stickstoffapparatur verbunden. An das weite Rohr war mittels eines Korkens eine kleine Waschflasche angeschlossen, durch die ebenfalls Stickstoff geleitet wurde. In die Waschflasche wurden einige Gramm Zinkwolle und 3 g Chromi-chlorid in 6 ccm Wasser gegeben. Dann wurde salz-

[76]) Ziegler, A. 434, 64 (1923); Ziegler, Fries und Sälzer, A. 448, 261 (1926).

sauer gemacht. Die himmelblaue Chromchlorürlösung wurde durch Glaswolle in den Schmidlin-Kolben filtriert, wo sie sich unter Ausfällung eines weißen Niederschlages grünlich färbte. Nach kräftigem Durchschütteln wurde mit ausgekochtem Wasser gefüllt und durch ein Glasfilter von dem Niederschlag abfiltriert; da dessen rein weißes Aussehen gegen das Vorliegen eines Radikals sprach, wurde seine weitere Aufarbeitung an der Luft vollzogen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin erwies er sich nach Schmelzpunkt (139—140°) und Mischprobe als 1-Biphenylen-3,3-diphenylallen.

Dibenzofulvencarbonsäureester und Brombenzol.

Zu der Grignard-Lösung aus 3,8 g Magnesium und 25,5 g Brombenzol wurde die aetherische Lösung von 16 g Dibenzofulvencarbonsäureester[77]) gegeben. Unter ziemlich heftiger Reaktion schied sich ein schmieriges, dunkelrötlichbraunes Produkt ab. Es wurde eine Stunde gekocht und am nächsten Tage mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Es schied sich ein gelblicher Körper ab, der, da er in Wasser nicht und in Aether sehr wenig löslich war, abgesaugt wurde. Rohprodukt 29 g. Das äußerst feinkristalline Produkt wurde aus Propylalkohol umkristallisiert. Schmp. unscharf bei 138—140°, nach vorherigem Sintern ab 125°. Nach öfter wiederholtem, abwechselndem Umkristallisieren aus Propylalkohol, Eisessig und Aceton stieg der Schmelzpunkt nach und nach bis auf ca. 210°. Das Produkt schmolz auch dann noch sehr unscharf und begann immer etwa 30—40° unter der Temperatur der klaren, braunschwarzen Schmelze unter Verfärbung zu sintern. Das durch Abdampfen der aetherischen Lösung erhaltene Produkt war augenscheinlich mit der Hauptmenge identisch; es zeigte jedenfalls dieselben unerfreulichen Eigenschaften. Es gelang auch nicht, die Kristalle so groß zu erhalten, daß ihre Form unter dem Mikroskop zu erkennen gewesen wäre.

Das Produkt gab mit konz. Schwefelsäure Braunfärbung.

Ein zweiter Ansatz, der ebenso ausgeführt wurde, nur mit dem einen Unterschied, daß das ausgeschiedene schmierige Grignardprodukt und die darüber befindliche Aetherlösung getrennt zersetzt und aufgearbeitet wurden, lieferte die gleichen Ergebnisse. Es wurde daraufhin eine weitere Bearbeitung dieses Produktes aufgegeben.

Biphenylen-vinylbromid.

Diese Verbindung wurde nach Wieland und Krause[78]) dargestellt. Man führt das 9-Methylfluorenol - (9), das aus Fluorenon und Methylmagnesiumjodid dargestellt wird, mit Chlorwasserstoff in das

[77]) Die Verbindung wurde hergestellt nach Sieglitz aus Fluoren, Zink und Bromessigester in Benzol. B. 54, 2134 (1921).

[78]) A. 443, 137 (1925).

9-Methyl-fluorenylchlorid über; dieses wird mit Brom in das Biphenylen-aethylen-dibromid verwandelt. Durch Bromwasserstoffabspaltung gelangt man zum Biphenylen-vinylbromid.

Ich hielt mich zunächst genau an die Wielandsche Vorschrift und arbeitete wie folgt bei der Darstellung des letzten Körpers:

100 g Biphenylen-aethylen-dibromid (Rohprodukt) wurden mit 30 g Natriumacetat und 300 ccm Eisessig 1 Std. gekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, das Filtrat mit Wasser ausgefällt, in Aether aufgenommen und mit verd. Natronlauge entsäuert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers blieb ein braunes Öl, aus dem sich nach kurzem Stehen ca. 2 g farblose Kristalle abschieden, die isoliert und aus Propylalkohol umkristallisiert wurden. Sie schmolzen bei 163—164° und zeigten die Enantiomorphie (Umwandlung der zuerst entstehenden langen Nadeln in Tafeln) des 2,7-Dibromfluorens, mit dem sie durch Mischprobe identifiziert wurden.

Bei dem Versuch, eine Probe des Öls durch Vacuumdestillation zur Kristallisation zu bringen[79]), ging es nach einigem Erhitzen auf 200° vollständig in die typischen, in Aether unlöslichen, sehr hoch schmelzenden, orangebraunen, glänzenden Kristalle des Dibiphenylen-butadiens über. Auch andere Versuche, das Bromid kristallin zu erhalten, schlugen fehl.

Biphenylen-vinylbromid und Benzophenon.

33 g des oben erhaltenen öligen Biphenylen-vinylbromids wurden mit 6,5 g Magnesium umgesetzt. Zur Aktivierung wurde etwas Jodmethyl dazu gegeben. Beim langsamen Zutropfen des Bromids fiel ein hellgelber Niederschlag aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 1 Std. gekocht, wobei sich der Niederschlag und die überstehende Lösung intensiv grün färbten. Dann wurden 18,5 g Benzophenon in Aether gelöst, zugesetzt (es erfolgte keine sichtbare Reaktion) und nochmals 1 Std. gekocht. Am folgenden Tag wurde mit Eis und Salmiak zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das Benzophenon war unangegriffen geblieben und wurde vollständig zurückerhalten, während sich aus dem Biphenylen-vinylbromid quantitativ Dibiphenylen-butadien gebildet hatte.

β-Phenylzimtester[80]) und p-Jodtoluol.

Zu der Grignard-Lösung aus 5,7 g Magnesium und 53 g p-Jodtoluol

[79]) Auch Wieland gibt an, daß er das Bromid meist als Öl erhielt und es nur unter sehr großen Schwierigkeiten zur Kristallisation bringen konnte.

[80]) Hergestellt durch Wasserabspaltung mit 85%iger Ameisensäure aus β, β-Diphenyl-α-oxypropionsäureester, der aus Benzophenon, Zink und Bromessigester erhalten wurde. J. pr. [2] 82, 439 (1910); B. 40, 4578 (1907); A. 463, 237 (1928).

wurden 24 g mit Aether verdünnter β-Phenylzimtester gegeben. Man ließ noch 2 Std. kochen und zersetzte am folgenden Tage mit Eis und verd. Schwefelsäure. Es schieden sich farblose Kristalle (ca. 3 g) aus, die abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert wurden. Das Produkt erwies sich als β-Phenylzimtsäure vom Schmp. 159—160°.

0,1351 g Subst.: 0,3975 g CO_2 und 0,0699 g H_2O

$C_{15}H_{12}O_2$ Ber. C 80,4 H 5,4
Gef. C 80,3 H 5,8

Beim Aufarbeiten der Hauptmenge hinterblieb eine braune Schmiere, die nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

1,1-Ditolyl-3,3-diphenyl-allylalkohol.

Zur Grignard-Lösung aus 5 g Magnesium, 26 g Diphenylvinylbromid und wenig Aethylbromid wurden 17 g festes, feingepulvertes Ditolylketon gegeben. Es wurde 2 Std. gekocht und am nächsten Tag mit Eis und Salmiak zersetzt. Beim Aufarbeiten wurde ein Kristallgemisch aus Tetraphenylbutadien und dem gesuchten Carbinol erhalten, das durch fraktionierte Kristallisation aus Methylaethylketon getrennt wurde, da die üblichen Lösungsmittel keine Trennung gestatteten. Das gepulverte Produkt wurde in ziemlich viel siedendem Lösungsmittel gelöst und im Dewar-Gefäß langsam erkalten gelassen. Dabei schied sich fast alles Tetraphenylbutadien ab. Die Lösung wurde durch Eindampfen stark konzentriert, wobei das Carbinol in schön ausgebildeten, farblosen Würfeln auskristallisierte, die sich durch Auslesen vollständig von dem Nebenprodukt befreien ließen. Umkristallisieren aus Benzin. Schmp. 149—150° (ab 150° Gasentwickelung). Mit konz. Schwefelsäure dunkelbraune, violettstichige Färbung. 4,625 mg Subst.: 15,127 mg CO_2 und 2,81 mg H_2O. — 0,283 mg, 0,270 mg Subst.: 2,765 mg, 3,016 mg Campher = 11,0°, 9,5°

$C_{29}H_{26}O$ Ber. C 89,2 H 6,7 M 390
Gef. C 89,2 H 6,8 M 372, 377

β, β-Di-p-tolyl-β-oxypropionsäureaethylester.

104 g Di-p-tolylketon wurden mit 100 g Bromessigsäureaethylester, 40 g Zinkflittern und 300 ccm trocknem Benzol ca. $^1/_2$ Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Plötzlich trat ziemlich stürmische Reaktion ein, die Flamme wurde abgedreht und erst nach Beendigung der Reaktion noch 1 Std. gekocht. Am folgenden Tage wurde mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt, die Benzolschicht abgetrennt und das unveränderte Zink mehrfach ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Lösung und Abdampfen der Lösungsmittel kristallisierte nach einigem Stehen im Eisschrank der größte Teil des zurückgebliebenen Öles. Es wurde mit wenig kaltem Petroläther versetzt, abgesaugt und

kurz mit kaltem Petroläther nachgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzin schöne farblose Nadeln vom Schmp. 81—82°[81]). Ausbeute 65 g. Durch Eindampfen der Benzin-Mutterlauge konnten noch 25 g eines etwas unreineren Produktes gewonnen werden.

4,937 mg Subst.: 13,830 mg CO_2 und 3,37 mg H_2O

0,312 mg, 0,300 mg Subst.: 3,180 mg, 2,925 mg Campher = 13,8°, 16,2°

$C_{19}H_{22}O_3$ Ber. C 76,5 H 7,4 M 298
Gef. C 76,4 H 7,1 M 285, 253

β, β-Di-p-tolyl-acrylsäure.

10 g β, β-Di-p-tolyl-β-oxypropionsäureester wurden nach der für β-Phenylzimtester gegebenen Vorschrift von Schlenk und Bergmann[82]) mit der dreifachen Menge Ameisensäure (85% ig) 1½ Std. im Ölbad gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen und mit verd. Natronlauge eben alkalisch gemacht, wobei sich neben dem bereits ausgeschiedenen Öl noch ein weißer Niederschlag abschied. Beim Ausäthern wurde das Öl vom Äther aufgenommen, während der Niederschlag ungelöst blieb. Er wurde abgesaugt, mit verd. Säure zersetzt und nun in Äther aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieben farblose Kristalle (1 g), die mit Methylalkohol befeuchtetes Lackmuspapier röteten. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmolzen sie bei 168—170°. Es lag die noch nicht bekannte β, β-Di-p-tolyl-acrylsäure in Form von abgeschrägten Prismen vor.

4,268 mg Subst.: 12,644 mg CO_2 und 2,403 mg H_2O

0,140 mg, 0,185 mg Subst.: 1,400 mg, 1,785 mg Campher = 14,8°, 16,2°

$C_{17}H_{16}O_2$ Ber. C 81,0 H 6,4 M 252
Gef. C 80,8 H 6,3 M 270, 255

Aus der ätherischen Lösung wurde ein Öl erhalten, das nach der Destillation im Vacuum (Kp. $_{27}$ 180—200°) erstarrte und durch Mischprobe als Ditolylketon erkannt wurde. Ausbeute 5 g.

β, β-Di-p-tolyl-acrylsäureaethylester.

Es wurden zwei Versuche unternommen, nach den üblichen Wasserabspaltungsmethoden den Ester zu erhalten; sie verliefen jedoch ergebnislos.

1.) 2 g Oxyester wurden, mit 4 g Kaliumbisulfat fein verrieben, 3

[81]) Man vermeide öfteres Umkristallisieren, da der Ester bei längerem Erhitzen leicht unter Bildung von Ditolylketon disproportioniert, von dem er dann nur äußerst schwierig zu befreien ist. Die gleiche Zersetzlichkeit wurde bei analogen halogenierten Estern in unserem Laboratorium festgestellt. Vergl. H. Meyer, Diss. Berlin 1932.

[82]) A. 463, 237 (1928).

Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Auf das Reaktionsgefäß war ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt. Am folgenden Tage wurde in Wasser gegeben, mit Soda entsäuert und ausgeäthert. Die wässrige Lösung gab beim Ansäuern nur eine schwache Trübung; es war also keine Verseifung des Esters eingetreten. Aus der ätherischen Lösung wurde ca. 1 g Ditolylketon erhalten.

2.) 1,5 g Oxyester und 0,75 g Phosphorpentoxyd wurden in trokkenes Benzol gegeben und 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurde in Wasser gegossen, mit Soda entsäuert, ausgeäthert und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl im Vacuum destilliert. Kp. $_{22}$ 180—210°. Das Destillat erstarrte nach einiger Zeit und erwies sich als Ditolylketon.

Folgende Methode führte endlich zum Ziel:

5 g Ditolyl-oxypropionsäureester wurden in 30 ccm abs. Alkohol und 20 ccm trockenem Benzol gelöst und eine größere Menge Natriumsulfat dazu gegeben. Unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalzgemisch wurde 2 Std. lang gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Dann wurde in Wasser gegeben, mehrfach ausgeäthert, mit Sodalösung entsäuert und eingedampft. Das zurückbleibende farblose Oel wurde zweimal im Vacuum destilliert. Es ging konstant bei 213° und 11 mm über. Ausbeute 4 g. Sein ungesättigter Charakter ergab sich aus der intensiven rötlichgelben Färbung mit Tetranitromethan.

0,1337 g Subst.: 0,4010 g CO_2 und 0,0847 g H_2O

$C_{19}H_{20}O_2$ Ber. C 81,4 H 7,1
Gef. C 81,8 H 7,1

β, β-Di-p-tolyl-β-oxypropionsäure.

Es sollte versucht werden, aus dem Oxyester unter gleichzeitiger Verseifung Wasser abzuspalten und so auf dem Wege über die Ditolylacrylsäure zu dem gewünschten Acrylester zu gelangen.

4 g Oxyester, in 5 ccm Methylalkohol gelöst, wurden mit dem Dreifachen der theoretischen Menge methylalkoholischen Natrons (3,2 g NaOH und 25 ccm Methylalkohol) 3 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde in viel Wasser gegossen und ausgeäthert. In einer großen Schale wurde die zurückbleibende wässrig-methylalkoholische Flüssigkeit auf dem Dampfbad völlig vom Äther befreit und das ausgeschiedene Ditolylketon abgesaugt. Die Flüssigkeit schied beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure einen weißen Niederschlag aus, der abgesaugt und aus einem Gemisch von Benzin mit einigen Tropfen Alkohol umkristallisiert wurde. Ausbeute 2 g. Die Substanz war sehr leicht löslich in Methylalkohol, Eisessig, Essigester und Aceton, sehr schwer löslich in Benzin. Farblose Nadeln, die bei 163—164° unter

stürmischer Gasentwicklung schmolzen. Mischprobe mit Ditolylacrylsäure ergab eine starke Depression. Nach der Analyse erwies sich die Substanz als die obengenannte Oxysäure.

5,064 mg Subst.: 14,055 mg CO_2 und 3,01 mg H_2O

$C_{17}H_{18}O_3$ Ber. C 75,6 H 6,7
Gef. C 75,7 H 6,7

β, β-Di-p-tolyl-acrylester und Phenylmagnesiumbromid.

Zu der Grignard-Lösung aus 4 g Magnesium und 26 g Brombenzol wurde die ätherische Lösung von 16 g Di-p-tolyl-acrylester gegeben. Unter Grünfärbung der Lösung trat eine mäßig lebhafte Reaktion ein. Nach einstündigem Kochen und Stehen über Nacht wurde mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt, wobei die Farbe in rotgelb umschlug. Es wurde wie üblich aufgearbeitet und mit Wasserdampf behandelt. Der Rückstand, eine gelblichrote Schmiere, war auf keine Weise zur Kristallisation zu bewegen.

Mit konz. Schwefelsäure trat eine rotbraune Färbung ein.

In der Hoffnung, daß ein Äther des gesuchten Carbinols eher kristallisieren würde als dieses selbst, wurde versucht, einen solchen herzustellen.

3 g der oben erhaltenen, gut getrockneten Schmiere wurden in siedendem Methylalkohol gelöst und nach kurzem Abkühlen soviel konz. Schwefelsäure tropfenweise dazu gegeben, daß die Lösung davon 2% enthielt. Unter heftigem Aufsieden schlug die Farbe in Braunviolett um. Nach mehrstündigem Stehen wurde in viel Wasser gegeben, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Beim Aufarbeiten hinterblieb ein braunes Öl, das gleichfalls keine Neigung zur Kristallisation zeigte.

Xanthon, Zink und Bromessigester.

10 g Xanthon wurden mit 10 g Bromessigester und 3,5 g Zink in 30 ccm trockenem Benzol 4 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, ohne daß eine sichtbare Reaktion eintrat. Es wurde mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das Xanthon wurde unverändert zurückerhalten.

Xanthon und Methylmagnesiumjodid.

Zu der aus 35 g Jodmethyl und 6 g Magnesium bereiteten Grignard-Lösung wurden 40 g feingepulvertes Xanthon nach und nach zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde 1 Std. gekocht und am folgenden Tage mit Eis und Salmiak zersetzt. Das Grignard-Produkt färbte sich an der Luft tiefviolett. Bei der wie üblich vorgenommenen Aufarbeitung wurden 35 g eines gelben sehr unscharf von 110—145°

schmelzenden Produktes erhalten. Beim Behandeln mit ca. 90 ccm siedendem Eisessig ging die Hauptmenge in Lösung.

Aus dem Rückstand (ca. 2 g einer gelben Substanz) konnten drei verschiedene Verbindungen auf folgende Weise isoliert werden, Beim Behandeln mit siedendem Proyplalkohol ging der größte Teil in Lösung; beim Erkalten schied sich ein Gemisch von prachtvollen, langen, orangeroten Nadeln und von fast farblosen, kurzen Stäbchen aus. Der geringe, noch verbleibende Rückstand wurde zunächst aus einem Gemisch von Benzol/Petroläther (2 : 3), dann aus Toluol umkristallisiert. So wurden farblose, längliche, oft in Kreuzform angeordnete Tafeln erhalten, die zwar unter dem Mikroskop völlig einheitlich aussahen, aber sehr unscharf von 155—165° schmolzen. Die geringe Menge (ca. 4 mg) ließ keine weitere Untersuchung zu. Auch die Analysenergebnisse erlauben keinen sicheren Schluß auf die Konstitution der Verbindung. Vielleicht handelt es sich um das Methylenxanthen.

3,238 mg Subst.: 10,180 mg CO_2 und 1,62 mg H_2O
$C_{14}H_{10}O$ Ber. C 86,6 H 5,2
Gef. C 85,7 H 5,6

Das aus Propylalkohol erhaltene Gemisch wurde unter Eiskühlung mit Dioxan behandelt, wobei die roten Nadeln in Lösung gingen, während die farblosen Stäbchen zurückblieben. Diese wurden aus Propylalkohol umkristallisiert und schmolzen bei 182—183°. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung handelt es sich um ein Dimeres des Methylenxanthens.

4,549 mg Subst.: 14,500 mg CO_2 und 1,92 mg H_2O
0,221 mg, 0,231 mg Subst.: 2,605 mg, 2,390 mg Campher = 8,8°, 9,7°
$C_{28}H_{20}O_2$ Ber. C 86,6 H 5,2 M 388
Gef. C 86,9 H 4,7 M 386, 382.

Die Dioxanlösung wurde eingedampft und der Rückstand zweimal aus Tetrachloraethylen umkristallisiert, bis er scharf bei 191—192° schmolz.

Aus der roten Farbe der erhaltenen Nadeln und dem Schmelzpunkt, der in der Nähe desjenigen des Tetraphenyl-butadiens liegt, darf man vielleicht auf das Vorliegen der analogen Verbindung, des Dixanthylidenaethans, schließen, wenn auch die Analyse nicht sehr befriedigend ist.

5,514 mg Subst.: 17,325 mg CO_2, 2,800 mg H_2O und 0,029 mg Rückst.
$C_{28}H_{18}O_2$ Ber. C 87,0 H 4,7
Gef. C 86,1 H 4,7

Aus der Lösung der Hauptmenge in Eisessig waren beim Erkalten ca. 5 g eines fast farblosen Produktes ausgefallen, das abgesaugt wurde und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol/Petroläther (4 : 6) konstant bei 182—183° schmolz und

sich als identisch erwies mit dem aus dem Rückstand isolierten dimeren Methylenxanthen.

Die verbleibende Eisessiglösung wurde nun direkt bromiert in der Hoffnung, ein leichter isolierbares Bromierungsprodukt zu erhalten. Zu der ca. 27 g des Rohproduktes in 90 ccm Eisessig enthaltenden Lösung wurden unter Kühlung 8 ccm Brom in 15 ccm Eisessig gegeben. Unter Erwärmung schied sich ein rotbraunes Produkt aus, das abgesaugt (durch Aufarbeiten des Filtrats konnte nur unangegriffenes Xanthon erhalten werden) und der Vacuumdestillation unterworfen wurde. Bei 220° und 15 mm destillierte ein Teil des Produktes über. Der Rückstand, eine dicke, braune Schmiere, war nicht kristallin zu erhalten. Das Destillat wurde mit Aceton angerieben und das ausgeschiedene feste Produkt abgesaugt. Trotz mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig gelang es nicht, die Kristalle so groß zu erhalten, daß ihre Form unter dem Mikroskop eindeutig erkennbar und als einheitlich zu unterscheiden gewesen wäre. Der Schmelzbereich lag bei 230—260°. Die Substanz, von der ca. 5 g erhalten wurden, enthielt wenig Halogen.

Da es ziemlich aussichtslos erschien, auf diesem Wege zu dem gewünschten Carbinol zu gelangen, wurden weitere dahinzielende Versuche nicht unternommen.

2-Phenyl-3-α-naphtylindon.

Bei einem Ansatz, der genau nach den Angaben von Weiß[83]) ausgeführt wurde, konnte nur eine braune Schmiere erhalten werden, die nach der Destillation im Vacuum (Kp.$_{11}$ 290—320°) und nach kräftigem Durcharbeiten mit Aceton zum Teil kristallisierte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren ergab sich in sehr schlechter Ausbeute ein gelbbraun gefärbtes, offenbar stark verunreinigtes Produkt, das statt von 183—185° unscharf bei 173° schmolz.

Ein weiterer Ansatz wurde daher nach Löwenbeins Vorschrift für Diphenylindon[84]) und mit den dort angegebenen Mengenverhältnissen (umgerechnet auf α-Bromnaphtalin) ausgeführt. Zu der aus 9,9 g Magnesium und 84 g α-Bromnaphtalin bereiteten Grignard-Lösung wurden portionsweise 30 g in mäßig warmem Benzol gelöstes Benzalphtalid[85]) (hergestellt aus Phenylessigsäure und Phtalsäureanhydrid) gegeben. Die ziemlich heftige Reaktion wurde durch Eintauchen in kaltes Wasser gemäßigt und öfters kräftig umgeschüttelt. Nach einstündigem Kochen und Stehen über Nacht wurde mit Eis und Salmiak zersetzt, die Äther-Benzolschicht abgetrennt, das Lösungsmittel ver-

---

[83]) B. 58, 2736 (1925).
[84]) B. 58, 2666 (1925).
[85]) B. 18, 3470 (1885); A. 463, 266 (1928).

dampft und das gebildete α, α'-Dinaphtyl mit Wasserdampf entfernt. Der schmierige Rückstand wurde mehrfach aus Aceton umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt nicht mehr stieg. Es ergaben sich — entgegen den Angaben von Weiß — schöne, dunkelgelbe (nicht braune) Kristalle, die scharf bei 181,5° (nicht von 183—185°) schmolzen. Das Produkt gab mit konz. Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung. Ausbeute an völlig reinem Produkt 10 g.

0,1397 g Subst.: 0,4618 g CO_2 und 0,0630 g H_2O

$C_{25}H_{16}O$ Ber. C 90,3 H 4,9
Gef. C 90,2 H 5,0

2-Phenyl-3-p-anisyl-indon.

Diese Verbindung wurde genau wie das 2-Phenyl-3-α-naphtyl-indon aus 9,9 g Magnesium, 76 g p-Bromanisol und 30 g Benzalphtalid hergestellt. Nach dem Durchleiten von Wasserdampf hinterblieb ein roter, öliger, in der Kälte glasig erstarrender Kuchen, der, da er mit Hilfe der üblichen Lösungsmittel nicht zum Kristallisieren zu bringen war, im Vacuum destilliert wurde. Kp. $_{10}$ 280—320°. Das kristallinisch erstarrende Destillat wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Schöne rote Kristalle. Schmp. 120—121°. In konz. Schwefelsäure mit rötlich-gelber Farbe löslich; die Lösung wird sehr bald dunkelgrün. Ausbeute 18 g.

0,1631 g Subst.: 0,5033 g CO_2 und 0,0741 g H_2O

$C_{22}H_{16}O$ Ber. C 84,6 H 5,1
Gef. C 84,2 H 5,1

2,3-Diphenyl-indon und p-Bromanisol.

Nach der Vorschrift von Schlenk und Bergmann[86]) für 1, 2, 3-Triphenylindenol wurden 9 g Diphenyl-indon[87]) mit der aus 4,5 g Magnesium und 24 g Bromanisol bereiteten Grignard-Lösung in Reaktion gebracht. Doch wurde das feste, nicht zu fein gepulverte Diphenyl-indon direkt zu der Lösung in die Schlenkröhre gegeben. Nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaktion wurde zugeschmolzen und 10 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salmiak wurde wie üblich aufgearbeitet. Die resultierende gelbbraune Schmiere wurde mit Alkohol gut durchgearbeitet; es schied sich eine kleine Menge (ca. 0,5 g) von Kristallen aus, die, abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, sich als Dianisyl vom Schmp. 172—174° erwies. Mit konz. Salpetersäure trat eine für Dianisyl charakteristische Blaufärbung auf.

[86]) A. 463, 258 (1928).
[87]) Hergestellt aus Benzalphtalid und Phenylmagnesiumbromid, B. 58, 2666 (1925), oder aus Phenylessigester und Benzophenonchlorid, B. 30, 1281 (1897); B. 54, 2341 (1921); A. 463, 257 (1928).

Die in der alkoholischen Mutterlauge verbliebene Hauptmenge konnte auf keine Weise zur Kristallisation gebracht werden. Sie gab mit konz. Schwefelsäure Blaufärbung.

2-Phenyl-3-p-anisyl-indon und Brombenzol.

Diese und die drei folgenden Umsetzungen wurden genau wie die eben geschilderte durchgeführt. Es wurden 5,7 g Magnesium, 24 g Brombenzol und 11 g 2-Phenyl-3-p-anisyl-indon miteinander umgesetzt und 5 Tage unter Stickstoff geschüttelt. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salmiak wurde aufgearbeitet und das entstandene Diphenyl mit Wasserdampf entfernt. Es hinterblieb ein rotes, glasig erstarrendes Produkt, das in Eisessig, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich war und mit keinem der üblichen Lösungsmittel zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

2-Phenyl-3-α-naphtyl-indon und Brombenzol.

1 g Magnesium, 5 ccm Brombenzol und 2 g 2-Phenyl-3-α-naphtyl-indon wurden in Reaktion gebracht und 10 Tage geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten hinterblieb eine braune Schmiere, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Sie gab mit konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Färbung.

3,3'-Dinaphtyl-1,1', 2,2'-tetraphenyl-diindenyloxyd.

7 g Magnesium wurden mit 39 g α-Bromnaphtalin und 14 g Diphenylindon umgesetzt und 10 Tage geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten und Behandeln mit Wasserdampf hinterblieb eine braune Schmiere, die nach Zusatz von wenig Alkohol und Aceton und 10tägigem Stehen im Eisschrank zu kristallisieren begann. Es wurde mit Eisessig angerieben, das ausfallende Produkt abgesaugt und mehrmals aus sehr wenig Eisessig umkristallisiert. Es wurden kleine, farblose Prismen vom Schmp. 140—142° erhalten. Ausbeute an Rohprodukt 17 g.

0,1191 g Subst.: 0,4035 g CO_2 und 0,0592 g H_2O

$C_{62}H_{42}O$	Ber. C 92,8	H 5,2
	Gef. C 92,4	H 5,6

2-Phenyl-3-α-naphtyl-indon und p-Bromanisol.

4,5 g Magnesium, 24 g p-Bromanisol und 10 g 2-Phenyl-3-α-naphtyl-indon wurden zur Reaktion gebracht und 10 Tage geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten blieb eine braune Schmiere, die in der Kälte glasig erstarrte und nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1930 bis Juni 1931 im I. Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es ist mir tiefempfundenes Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. Ernst Bergmann für die stete, unermüdliche Hilfe, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit in selbstloser Weise angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Als Sohn des Chemikers Dr. Otto Hoffmann, wohnhaft z. Z. in Berlin-Grunewald, wurde ich am 19. 9. 06 in Charlottenburg geboren. Ich besuchte das Reformrealgymnasium zu Berlin-Grunewald und studierte mit dem Reifezeugnis vom 27. Februar 1924 an den Universitäten München und Berlin. Ich legte im Februar 1928 in München das erste und im Juli bzw. Dezember 1929 in Berlin das zweite Verbandsexamen ab, um dann unter der Leitung von Herrn Dr. Ernst Bergmann die vorliegende Arbeit auszuführen.